



Національний університет  
водного господарства  
та природокористування

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**

**Національний університет водного господарства та  
природокористування**

**В.Р. ГАЄВСЬКИЙ, В.З. КОЧМАРСЬКИЙ**



**ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ  
ОБОРОТНИХ СИСТЕМ ОХОЛОДЖЕННЯ  
МІНІМІЗАЦІЄЮ  
КАЛЬЦІЙ-КАРБОНАТНИХ ВІДКЛАДЕНЬ**

*Монографія*

**Рівне – 2018**



Національний університет  
водного господарства  
та природокористування

УДК 628.1'17:621.039

Г12

*Рекомендовано вченою радою Національного університету  
водного господарства та природокористування.  
(Протокол № 10 від 27 грудня 2017 р.)*

#### **Рецензенти:**

**Филипчук В. Л.**, доктор технічних наук, професор, завідуючий кафедрою безпеки життєдіяльності Національного університету водного господарства та природокористування, м. Рівне;

**Олексеюк І. Д.**, доктор хімічних наук, професор, завідуючий кафедрою неорганічної та фізичної хімії Східноєвропейського національного університету імені Лесі Українки.

**Гаєвський В.Р., Кочмарський В.З.**

**Г12** Підвищення ефективності оборотних систем охолодження мінімізацією кальцій-карбонатних відкладень : монографія. – Рівне : НУВГП, 2018. – 154 с.

**ISBN 978-966-327-383-9**

Проаналізовано моделі концентрування розчинних і мало-розчинних компонентів оборотної води (ОВ). Описано багато-параметричний вимірний комплекс для дослідження фізико-хімічних процесів у гідрокарбонатних системах. Висвітлені результати теоретичних і експериментальних досліджень зміни параметрів води: рН,  $p\text{CO}_2$ ,  $p\text{Ca}$  та  $p\text{CO}_3$  при виділенні  $\text{CaCO}_3$ . Показано, що процес концентрування домішок в ОВ та виділення  $\text{CaCO}_3$  характеризується динамічним фактором  $\phi$ , який при наближенні ОВ до рівноваги прямує до коефіцієнта концентрування домішок  $k$ . Досліджено вплив інгібіторів на відкладення ( $\text{CaCO}_3$ ). Модель динаміки іонів  $\text{Ca}^{2+}$  застосована для аналізу виділення  $\text{CaCO}_3$  в ОВ.

Для працівників енергетики, екології, спеціалістів з водопостачання, контролю природних і технічних водних середовищ, дослідників гідрокарбонатних систем, наукових працівників, аспірантів та студентів вказаних спеціальностей.

**УДК 628.1'17:621.039**

**ISBN 978-966-327-383-9** © В. Р. Гаєвський, В. З. Кочмарський, 2018  
© Національний університет водного  
господарства та природокористування, 2018



### Перелік скорочень

АЕС	атомна електростанція;
АЦП	аналогово-цифровий перетворювач;
БААВС	багатопараметричний автоматизований аналізатор водних систем;
ББ	бризкальні басейни;
БНС	блочна насосна станція;
БПЕП	багатоканальний підсилювач електричних потенціалів;
ВОП	високоомні перетворювачі;
ГРД	градирні;
ДБН	державні будівельні норми;
ЕОМ	електронна обчислювальна машина;
Др	добуток розчинності;
ЗуТЕС	Зуївська теплова електростанція;
КН	конденсатний насос;
КГКВС	кальцій гідрокарбонатна водна система;
КЗ	кристалічний зародок;
ККД	коефіцієнт корисної дії;
КУ	котельна установка;
КТ	конденсатор турбіни;
НСГР	насосна станція градирні;
НСЗС	насосна станція замазучених стоків;
НУВГП	Національний університет водного господарства та природокористування;
ОВ	охолоджуюча (оборотна) вода;
ОЕДФК	оксиетилідендифосфонова кислота;
ОСВ	освітлювач води;
ОСО	оборотна система охолодження;
ПЕОМ	персональна електронна обчислювальна машина;
Пр	перенасичення водної системи;
ПРО	програматор;
ПФН	поліфосфат натрію;
РАЕС	Рівненська атомна електростанція;
ТГ	турбогенератор;
ТС	трубна система;
ТПФН	триполіфосфат натрію;
ФТЛВС	Фізико-технологічна лабораторія водних систем;
ХВО	хімводоочистка;
ХПВ	хімічно підготовлена вода.



## З М І С Т

ВСТУП	АНАЛІЗ ПРОБЛЕМ ОСО, МОДЕЛІ КОНЦЕНТРУ- ВАННЯ КОМПОНЕНТІВ ОВ ТА СПОСОБІВ КОНТ- РОЛЮ І ПРОТИДІЇ ВІДКЛАДЕННЯМ	6
РОЗДІЛ 1	Структура типових ОСО та їх проблеми	8
1.1	Водно-термічний і сольовий баланси ОСО	9
1.1.1	Моделі динаміки концентрування розчинних компонентів	9
1.1.2	Аналіз моделей динаміки малорозчинних компонентів	18
1.1.3	Кінетичні моделі кристалізації $CaCO_3$	24
1.2	Способи запобігання карбонатним відкладенням	26
1.3	Методи контролю ефективності інгібіторів карбонатних відкладень	32
1.4	Фізико-хімічні методи контролю	36
1.4.1	Гравіметричний контроль виділення твердої фази	36
1.4.2	Напрямки досліджень	37
1.5	ПРИЛАДОВІ СПОСОБИ ДОСЛІДЖЕНЬ СТАНУ ОВ	38
РОЗДІЛ 2	Розробка методики експериментальних досліджень і контролю фізико-хімічних процесів в ОВ	41
2.1	Опис структури та роботи аналізатора БААВС	41
2.1.1	Метрологічні дослідження БААВС	44
2.1.2	Динамічна корекція даних $pCO_2$ та pH давачів	53
2.2	Випробовування БААВС на модельних системах	59
2.3	КРИСТАЛІЗАЦІЯ $CaCO_3$ З ГІДРОКАРБОНАТНИХ РОЗЧИНІВ	67
РОЗДІЛ 3	Експериментальна частина	67
3.1	Аналіз кінетичних рівнянь	69
3.2	Аналіз температурної залежності кінетичної константи	74
3.3	Дослідження впливу <i>ОЕДФК</i> на кристалізацію $CaCO_3$	77
3.4	Визначення ефективності (діючої сили) інгібіторів pH- скануванням	79
3.5	МОДЕЛІ ДИНАМІКИ КОМПОНЕНТІВ ОСО З ВРА- ХУВАННЯМ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ	89
РОЗДІЛ 4	Аналіз динаміки розчинних компонентів в ОСО	89
4.1	Динаміка малорозчинних компонентів ОСО	95
4.2	АНАЛІЗ ОСО ЗУЇВСЬКОЇ ТЕС	106
РОЗДІЛ 5		





5.1	Технологія виготовлення електроенергії на Зуївській ТЕС .....	106
5.2	Структура ОСО Зуївської ТЕС .....	108
5.3	Охолоджувачі ЗуТЕС.....	111
5.4	Освітлювачі, їх будова та робота.....	113
5.5	Якість води підживлення та оборотної .....	115
5.6	Оцінка стану ОБ щодо карбонатних відкладень.....	117
5.7	Аналіз режиму стабілізації оборотної води ЗуТЕС.....	120
РОЗДІЛ 6	ВИБІР ВАРІАНТІВ ПОМ'ЯКШЕННЯ ЖИВИЛЬНОЇ ТА ОБОРОТНОЇ ВОД ОСВІТЛЮВАЧАМИ.....	128
6.1	Кінетичне рівняння для інгібітора та розрахунок дози.	128
6.2	Включення освітлювачів: “два на підживленні – один на байпасі” (“2+1”).....	132
6.3	Включення освітлювачів: “нуль на підживленні – два на байпасі” (“0+2”) .....	134
6.4	Включення освітлювачів: “один на підживленні – один на байпасі” (“1+1”) .....	135
ВИСНОВКИ	.....	137
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	.....	139



## ВСТУП

Застосування оборотних систем технічного водопостачання, зокрема оборотних систем охолодження (ОСО) відповідає сучасному тренду економії та збереження водних ресурсів, оскільки такі системи дозволяють суттєво зменшити потреби у свіжій воді та скид забруднених вод у довкілля. В Україні одними з найбільших споживачів води є теплові та атомні електростанції (ТЕС та АЕС), майже 90% яких використовують саме ОСО.

Однією з проблем ОСО, яка відповідає їх функції, це випаровування води. Наслідком цього є концентрування солей в оборотній воді (ОВ), що призводить до виділення на технологічних поверхнях малорозчинних сполук, найпоширенішою з яких є карбонат кальцію ( $\text{CaCO}_3$ ). Відкладення у теплообмінниках мають коефіцієнт теплопровідності у десятки разів нижчий ніж конструкційні матеріали і вони знижують коефіцієнт теплопередачі теплотехнічних систем, що в свою чергу призводить до нераціонального використання тепла, води і реагентів та до зниження ефективності роботи підприємств загалом. Наприклад, відкладення товщиною 1 мм спричиняють залежно від умов і апаратури перевитрату енергоресурсів на 4...10%.

Для системної протидії відкладенням і оптимізації режиму роботи ОСО необхідне розуміння фізико-хімічних процесів, що протікають впродовж технологічного циклу ОВ та математичні моделі цих процесів. Існуючі моделі концентрування солей в ОСО не враховують основних процесів, що супроводжують утворення відкладень та нестаціонарностей, які пов'язані зі зміною водного режиму ОСО, зокрема зміною об'єму, розбалансування потоків водообміну та сезонних змін якості води підживлення.

Через багатокомпонентність кальцій-карбонатної водної системи і ряд послідовно-паралельних реакцій, що супроводжують процес виділення твердої фази з водної системи та відсутність багатопараметричних систем контролю стану ОВ, на сьогодні кінетика кристалізації карбонату кальцію недостатньо вивчена, що не дає можливості побудувати адекватну модель динаміки іонів кальцію в ОВ і розробити засоби ефективної протидії відкладенням.

Існуючі рекомендації і методи контролю стану кальцій-карбонатних систем та відповідні математичні моделі є переважно однопараметричними, або відносяться до методів руйнівного контролю і не дозволяють в динаміці досліджувати стан ОВ та оперативно визначати ефективність засобів протидії відкладенням, таких як управління водними потоками, застосування інгібіторів відкладень малорозчинних солей та підкислення.



Отже, розробка інженерно-технічних заходів щодо зменшення кальцій-карбонатних відкладень у водах ОСО та їх обґрунтування за допомогою багатопараметричного, неруйнівного приладового контролю стану ОВ, розвиток і застосування фізико-хімічних моделей є актуальним науко-технічним завданням. Саме аналізу цієї проблеми та пошуку адекватних засобів протидії відкладенням стосується дана робота.

Автори вдячні співробітникам Фізико-технологічної лабораторії водних систем НУВГП ст.н.с. Кочмарському О.В. та інженеру Горщук О.С., начальнику ВХЛ ЗуТЕС Фесенко І.П. завдяки яким виконані лабораторні та натурні дослідження і отримані дані про роботу ОСО ЗуТЕС, також ми вдячні н. с. ФТЛВС Гасевській С.Г. за допомогу при виконанні досліджень кристалізації  $\text{CaCO}_3$  методом рН-сканування.

Ми дякуємо рецензентам – доктору технічних наук, професору Филипчуку В.Л., доктору хімічних наук, професору Олексєюку І.Д. за цінні зауваження, які були враховані в роботі.





## РОЗДІЛ 1

### **АНАЛІЗ ПРОБЛЕМ ОСО, МОДЕЛІ КОНЦЕНТРУВАННЯ КОМПОНЕНТІВ ОВ ТА СПОСОБІВ КОНТРОЛЮ І ПРОТИДІЇ ВІДКЛАДЕННЯМ**

Аналізуються моделі охолоджувальних систем та їх проблеми. Розглядається динаміка концентрування розчинних компонентів ОВ та таких, що спричиняють відкладення. Обговорюються феноменологічні теорії кристалізації малорозчинних компонентів. Розглядається механізм впливу органофосфонатів на швидкість карбонатних відкладень, а також існуючі методи моніторингу стану водних систем, зокрема, концентрацій їх іонних і газових компонент та інтенсивності росту відкладень.

#### **1.1. Структура типових ОСО та їх проблеми**

Оборотні системи водопостачання (охолодження) є найбільш перспективними елементами технології водопостачання [6; 22; 33; 53; 74; 129; 143] щодо раціонального використання води і зменшення хімічного та теплового забруднень водного басейну. Однак, внаслідок випаровування води та зв'язаного з цим концентруванням солей, а також неоднорідного гідродинамічного режиму у водоводах та охолоджувачах, оборотні системи мають специфічні проблеми при їх експлуатації [6; 22; 33; 53; 54; 79; 129; 143]:

- 1) карбонатні, сульфатні та силікатні відкладення на теплообмінних поверхнях і водоводах внаслідок концентрування відповідних компонентів;
- 2) біологічні обростання елементів конструкцій грибами, мікроскопічними водоростями та дрейсною;
- 3) механічні відкладення грубодисперсних твердих домішок у гідродинамічно застійних зонах.

Основними забруднювачами теплообмінних поверхонь є малорозчинні відкладення. Методи боротьби з сольовими відкладеннями можна поділити на реагентні (підкислення, рекарбонізація, вапнування, фосфатування та ін.) і безреагентні (вплив фізичних полів, фільтрування, методи розбавлення (продувка) та ін.) [17; 24; 25; 32; 37; 54; 73; 80; 85; 87; 88; 110; 117; 118; 124; 127; 137; 138; 158]. Ці методи [12; 13; 47-50; 91-101], переважно використовуються комплексно, залежно від фізико-хімічних параметрів води підживлення, ОВ та величини коефіцієнта концентрування,  $k = C_{Cl}/C_{Cl0}$ , де  $C_{Cl}$ ,  $C_{Cl0}$  – концентрації хлоридів в ОВ та воді підживлення.

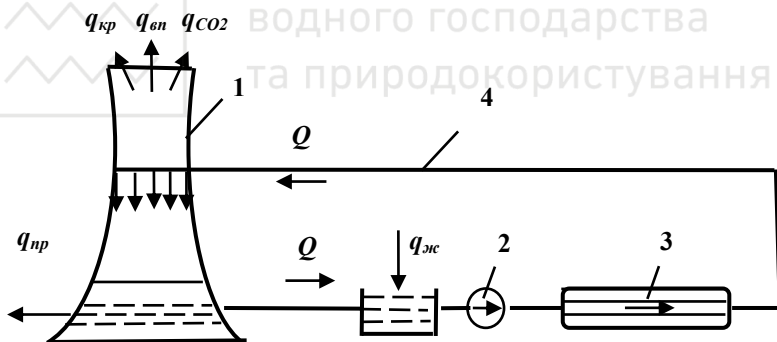


Перспективними, з точки зору економії ресурсів і екологічної стратегії, є оборотні, умовно безстічні, системи з комплексним використанням атмосферних і очищених вод [8; 9; 52; 79; 113; 120; 121; 135]. Зокрема, в роботах [95; 97-104] розроблялася ідея використання оборотної води з високим коефіцієнтом концентрування солей і показано, що для коефіцієнтів концентрування  $k \geq 10$  інтенсивність карбонатних відкладень дещо знижується через підвищений солевміст, який гальмує адгезію кристалів малорозчинних солей.

### 1.1.1. Водно-термічний та сольовий баланси ОСО

Основними елементами оборотних систем (рис. 1.1) є джерело води підживлення, система водоводів, насосна станція, охолоджувачі (градирні, бризкальні басейни чи стави) і технологічні теплообмінні апарати [6; 8; 24; 33; 73; 89; 95-99; 120].

Нагріта у технологічних теплообмінниках вода охолоджується в градирнях (бризкальних басейнах чи ставках) випаровуванням і конвективним теплообміном і далі повертається в систему.



**Рис. 1.1.** Схема оборотної системи охолодження (водопостачання):

1 – охолоджувач (градирня); 2 – циркуляційний насос; 3 – технологічні теплообмінники; 4 – система водоводів;  $q_{kr}$  – витрата потоку краплинного виносу;  $q_{vap}$  – витрата потоку паровування;  $q_{pr}$  – витрата потоку контрольованої продувки;  $q_{re}$  – витрата потоку підживлення;  $Q$  – витрата циркуляційного потоку, всі витрати у  $m^3/год$ ,  $q_{CO_2}$  – витрата діоксиду вуглецю з оборотної води,  $моль/год$

Відповідно до ДБН В.2.5-74:2013. Зовнішні мережі та споруди. Основні положення проектування. (Додаток 2), відносні витрати основних потоків в ОСО у відсотках позначено:



$$P_{жс} = \frac{q_{жс}}{Q}, \quad P_l = \frac{q_{ен}}{Q}, \quad P_2 = \frac{q_{кр}}{Q}, \quad P_3 = \frac{q_{пр}}{Q}. \quad (1.1)$$

Витрати  $P_l - P_3$  нормуються [123]. З врахуванням раніших і сучасних досліджень [7; 10; 11; 14; 33; 51; 82; 94; 137; 138; 143] вони повинні знаходитися в межах  $P_l = 1,0 \dots 1,5\%$ ;  $P_2 = 0,1 \dots 2,5\%$ ;  $P_3 = 1,0 \dots 7,0\%$ , залежно від виду ОСО та способу регулювання стабільності ОВ.

Загальний солевміст ОВ визначається балансом солей, що вносяться водою підживлення та їх виносом з системи. Солі також виносяться потоками продувки, фільтрації та краплинного виносу. Випаровування *не змінює загальну кількість солей*, але визначає їх концентрацію в ОВ. Для зручності вводять поняття ефективної продувки  $P_{пр}$ :

$$P_{пр} = P_2 + P_3, \quad (1.2)$$

маючи на увазі, що саме потоками  $P_2$ , та  $P_3$  солі виносяться з ОСО.

Зауважимо, що в охолоджувачах типу градирень і бризкальних басейнів також відбувається інтенсивний винос з оборотної води вуглекислоти та інших газів.

Втрати ОВ компенсуються додаванням в оборотну систему води підживлення, відносний потік якої у випадку *постійного водного об'єму* (що не завжди усвідомлюється експлуатаційним персоналом та дослідниками), описується наступним чином:

$$P_{жс} = P_{ен} + P_{пр}. \quad (1.3)$$

Втрати води на підживлення, випаровування, краплинний винос та продувку є характеристичними величинами і їх називають параметрами водного режиму ОСО.

Витрата на випаровування є найважливішою характеристикою охолоджувачів, адже саме завдяки випаровуванню досягається необхідна температура охолодженої води, яка на  $5 \dots 10^\circ \text{C}$  нижча від температури зовнішнього повітря (в ідеалі повинна співпадати з температурою мокрого термометра), крім цього випаровування призводить до концентрування солей і зв'язаних з цим негативних наслідків.

Для градирень потік випаровування  $P_{ен}$ , у відсотках, за [123] розраховується за формулою

$$P_l = K \cdot \Delta t, \quad (1.4)$$

де  $\Delta t$  – перепад температури оборотної води на градирні,  $^\circ \text{C}$ ;  $K$  – коефіцієнт, що залежить від температури, вологості та ін. параметрів зовнішнього повітря,  $^\circ \text{C}^{-1}$ .

Усереднені значення цього коефіцієнту [123] наведені в табл. 1.1.



**Таблиця 1.1**

Залежність коефіцієнта  $K$  від температури

Температура повітря, °C	0	10	20	30	40
Значення коефіцієнта $K$ , °C <sup>-1</sup>	0,10	0,12	0,14	0,15	0,16

Як вже згадувалося, витрата води на краплинний винос регламентується. У табл. 1.2 представлені допустимі межі відносної зміни витрати на краплинний винос.

**Таблиця 1.2**

Втрати води на краплинний винос  $P_2$ , % для різних охолоджувачів

Вентиляторні градирні з водоуловлювачами	0,2...0,5
Баштові градирні, бризкальні градирні з решітками	0,5...1,0
Відкриті і бризкальні градирні з жалюзіями	1,0...1,5
Бризкальні басейни з витратою більше 500 м <sup>3</sup> /год	1,5...2,0
Бризкальні басейни з витратою менше 500 м <sup>3</sup> /год	2,0...3,0

Сучасні конструкції водоуловлювачів дають можливість зменшити краплинні втрати  $P_2$  до величини меншої ніж 0,1%. Проте, тут потрібно розуміти, що зменшуючи втрати  $P_2$ , ми вимушені збільшувати продукту.

Важливими характеристиками ОСО є параметри теплового режиму охолоджувачів: температура води до і після охолоджувача, питоме теплове навантаження на їх елементи та технологічні теплообмінники, різниця температур оборотної води і повітря в стані насичення. Згадані параметри теплового режиму нормуються (табл. 1.3) [123]. Показники у табл. 1.3 відповідають оборотній воді, що надходить в охолоджувач з температурою не вищою ніж 40° C.

Концентрація солей в ОСО порівняно з тією ж величиною для води підживлення суттєво змінюється в ході технологічного процесу. Ці зміни залежать від розчинності солей, фізико-хімічних процесів в оборотному тракту, фазово-дисперсного стану твердих домішок, а також від водного режиму системи. Крім цього, концентрації солей залежать від часу, що пройшов від моменту пуску технологічного процесу, динаміки основних потоків системи та концентрації солей у воді підживлення. Загалом допустимі концентрації розчинних солей нормуються обмеженнями на ГДК домішок в ОВ.



Таблиця 1.3

Нормативи теплового режиму для різних типів охолоджувачів [123]

Тип охолоджувача	Максимальне питоме теплове навантаження, $\text{кВт/м}^2$	Перепад температур води, $^{\circ}\text{C}$	Мінімальна різниця температур охолодженої води і повітря при вологості насичення
Водоймища-охолоджувачі	0,23...0,46	5...10	10...12
Бризкальні басейни	8,12...17,4	5...10	10...12
Баштові градирні	69,6...92,8	5...12	8...10
Вентиляторні градирні	92,8...116,0	3...20	4...5

Компоненти, що надходять з водою підживлення до охолоджувальної системи оборотного водопостачання, розділяють на дві групи [73]:

1) розчинні компоненти, що не випадають в осад при жодних режимах технологічного процесу (це переважно солі сильних кислот, наприклад,  $KCl$ ,  $NaCl$ ,  $CaCl_2$ ,  $MgCl_2$ );

2) малорозчинні компоненти, які при певних умовах роботи оборотних систем зазнають фізико-хімічних змін, наприклад, випадають в осад ( $CaCO_3$ ,  $CaSO_4$ ,  $Mg(OH)_2$ ).

Компоненти другої групи призводять до забруднення поверхонь водяного тракту відкладеннями. Якщо відкладення утворюються на поверхнях теплообміну, то їх часто називають накипом. Наприклад, в енергоустановках накип відкладається на трубних системах конденсаторів турбін (КТ), масло- і газоохолоджувачів, зрошувачах та водоуловлювачах градирень. Теплофізичні властивості деяких видів відкладень подані в табл. 1.4.

Через те, що відкладення мають коефіцієнт теплопровідності у десятки разів нижчий ніж у конструкційних матеріалів (для матеріалу МНЖ 5-1  $\lambda = 135 \text{ Вт/(мК)}$ ), а відкладень див. табл. 1.4), навіть, його тонкий шар може у декілька разів знизити коефіцієнт теплопередачі теплообмінників і призвести до суттєвого зменшення ККД енергоустановок.





Таблица 1.4

Теплофізичні властивості відкладень [70]

Види відкладень \ Теплофіз. властивості	Теплопров., $Вт/(м \cdot K)$	Теплоємн., $кДж/(кг \cdot K)$	Густина, $кг/м^3$
Відкладення оборотної води розливних машин чавуну	1,3	0,9	1830
Відкладення на поверхні трубопровода печі ЭСПЦ-20ВГ	1,27	0,88	2280
Відкладення в трубах конденсаторів ТЕЦ	1,29	0,88	2230
Відкладення після фосфатування	0,91	0,83	1670
Відкладення захисної карбонатної плівки	1,3	0,91	2380
Відкладення в газопроводі	1,12	0,84	1800
Відкладення після гідроциклонів (г/ц) газоочистки доменних печей (г/о ДП)	1,32	0,9	2707
Шлам випареної води г/о ДП	1,31	0,63	1570
Відкладення після г/ц оборотного циклу водопостачання г/о ДП з $K_v = 5,26$	1,32	0,91	2736
Тверді карбонатні відкладення	2,1	0,99	2380
<b>Слизисті відкладення органічної природи</b>	<b>0,82</b>	<b>3,46</b>	<b>1107</b>
<b>Желеподібні відкладення кремнійорганічної природи</b>	<b>1,08</b>	<b>3,90</b>	<b>1236</b>
Відкладення після г/ц оборотного циклу водопостачання аглофабрики з $K_v = 2,62$	1,34	0,88	2698

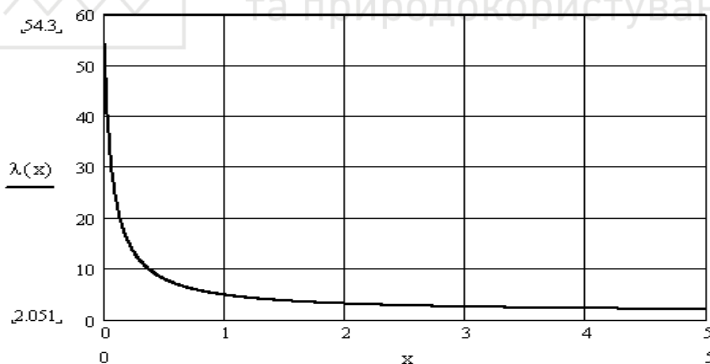


**Звертаємо увагу** на дані табл. 1.4, з яких випливає, що **желеподібні органічні та кремнієві відкладення** є небезпечнішими щодо втрати ККД теплообмінників ніж тверді карбонатні, оскільки їх коефіцієнт теплопровідності в 1.5-2.5 рази менший від карбонатних відкладень. Тому шар таких відкладень товщиною  $\delta l_n = 0,5-1,3$  мм еквівалентний щодо втрат коефіцієнта теплопровідності на шарі карбонатних відкладень 0,75-3,2 мм. Це наводить на думку, що **ефективність кулькової очистки конденсаторів турбін та інших теплообмінників, визначається саме усуненням м'яких желеподібних відкладень різної природи і збільшення т.ч. коефіцієнта теплопередачі теплообмінників.**

Коефіцієнт теплопровідності стінки товщиною  $l_{cm}$ , яка покрита шаром  $\delta l_n$ , додається виразом [68]:

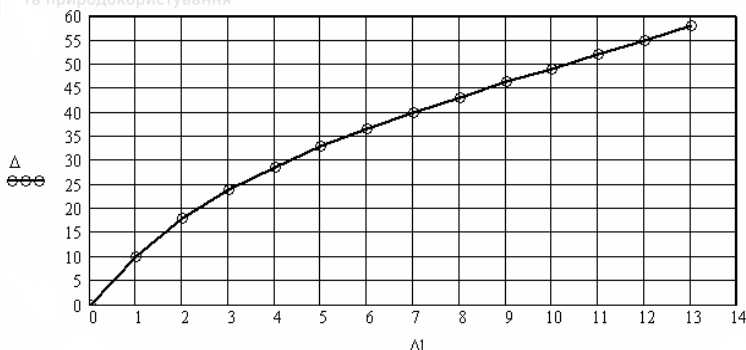
$$\lambda(\delta) = \frac{\lambda_{cm}}{\frac{l_{cm}}{l_{cm} + \delta l_n} + \frac{\delta l_n}{l_{cm} + \delta l_n} \cdot \frac{\lambda_{cm}}{\lambda_n}}. \quad (1.5)$$

Оскільки  $\lambda_n \ll \lambda_{cm}$ , то величина теплопровідності сандвіча "стінка + накип" помітно зменшується навіть при малій товщині накипу, див. рис. 1.2. Бачимо, що накип товщиною 1 мм знижує теплопровідність стінки у 10 раз.



**Рис. 1.2.** Залежність теплопровідності стінки теплообмінника зі сталі 20,  $\lambda_{cm} = 54.3$ , покритої накипом,  $\lambda_n = 1.7$  Вт/м·К, товщиною  $x$  мм

Відкладення на трубних системах котлів призводить до "перепалу" палива. На рис. 1.3 наведені дані Данської компанії "HYDRO-X" щодо перевитрат палива в котлах внаслідок забруднення поверхонь теплообміну.



**Рис. 1.3.** Залежність перевитрати палива  $\Delta\%$  від товщини відкладень,  $\Delta l(\text{мм})$ ,  $\lambda_n = 1.3 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ , на поверхнях КУ

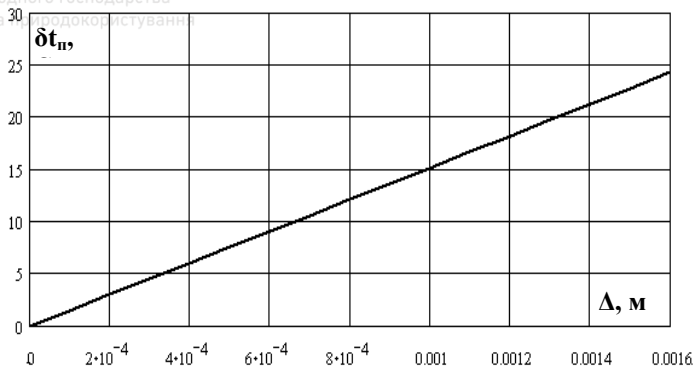
Бачимо з рис. 1.3, що шар накипу товщиною 2 мм на трубних системах (ТС) котельних установок призводить до перевитрати палива на 17%. Не менші втрати виникають при забрудненні ТС конденсаторів турбін (КТ).

Забруднення трубної системи КТ відкладеннями призводить до підвищення температури у паровому просторі КТ і, відповідно, тиску в ньому. Відомо [117], що збільшення тиску в КТ супроводжується зменшенням ККД блока. Щоб визначити залежність зменшення ККД блока від товщини відкладень на ТС КТ, розрахуємо зміну температури в паровому просторі КТ залежно від товщини шару відкладень [68]

$$\delta t_n = \frac{K_o \cdot \frac{\delta_n}{\lambda_n}}{1 + K_o \cdot \frac{\delta_n}{\lambda_n}} \cdot (t_n - t_e) \cdot \left[ 1 - \frac{K_o \cdot \frac{\delta_n}{\lambda_n}}{1 + K_o \cdot \frac{\delta_n}{\lambda_n}} \right]^{-1}, \quad (1.6)$$

де  $K_o$  – коефіцієнт теплопередачі чистого КТ;  $t_n$ ,  $t_e$  – температура в паровому просторі КТ та охолоджуючої води на виході з КТ.

Результат розрахунку за (1.6) приросту температури  $\delta t_n$  у паровому просторі КТ блока К – 300-240 залежно від товщини відкладень при умові, що коефіцієнт теплопередачі чистої трубної системи конденсаторів турбін  $K_o = 1900 \text{ Вт/м}^2\cdot\text{К}$ ,  $\lambda_n = 1.5 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ ,  $t_n - t_e = 12^\circ\text{C}$  показано на рис. 1.4. З рис. 1.4 нетрудно визначити швидкість приросту температури конденсації пари залежно від товщини відкладень, вона рівна  $15^\circ\text{C/мм}$  відкладень.

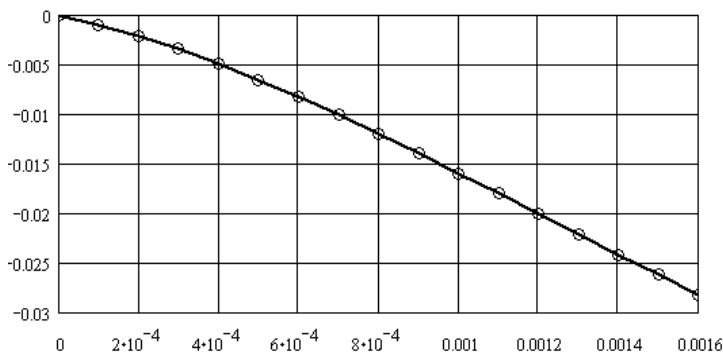


**Рис. 1.4.** Залежність приросту температури,  $^\circ\text{C}$ , в паровому просторі КТ від товщини  $\Delta$  відкладень на трубній системі

Маємо лінійну залежність, причому, як впливає з рис. 1.4, товщина шару відкладень  $1.6 \text{ мм}$  призводить до зростання температурного напору в КТ на  $25^\circ\text{C}$ . За (1.6) та таблицями стану насиченої пари розраховуємо залежність тиску в КТ від товщини відкладень. Вона представлена інтерполяційною формулою [68]:

$$p_2(\delta) = 10^{-3} \cdot [13.039 - 0.68 \cdot t(\delta) + 0.0133 \cdot t(\delta)^2] \text{ МПа. } t(\delta) = 30 + \delta t, ^\circ\text{C.} \quad (1.7)$$

За цією залежністю розрахована втрата електричного ККД бруutto блока К - 300-240 від товщини відкладень. Результат показано на рис. 1.5.



**Рис. 1.5.** Залежність зміни електричного ККД блока К-300-240 від товщини шару відкладень на трубній системі КТ. Зауважимо, що товщина відкладень  $1 \text{ мм}$  знижує ККД блока приблизно на  $1.5\%$

Бачимо, що відкладення товщиною біля  $1 \text{ мм}$  зменшують ККД блока на  $1.5\%$ .

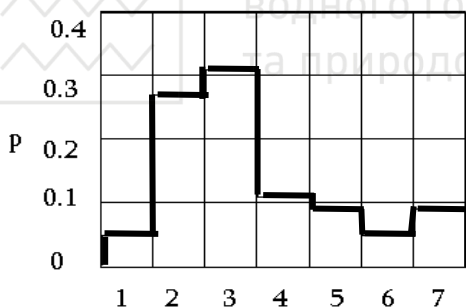


**Слід звернути увагу** на те, що еквівалентом карбонатних відкладень товщиною 1 мм щодо приросту температури є органічні желеподібні відкладення з товщиною 0.5 мм, див. табл. 1.4. Такі відкладення практично не фіксуються експлуатаційним персоналом і вважаються безпечними.

**Зауважимо**, що існують інші, крім відкладень [54], причини неекономічної роботи ОСО електростанцій, зокрема:

- 1) забруднення трубної системи теплообмінників грубо-дисперсними домішками через незадовільний стан сіткових фільтрів;
- 2) незадовільна подача охолоджуючої води циркуляційним насосом через неузгодження гідравлічних характеристик насосів і траси охолодження;
- 3) підвищення температури оборотної води внаслідок незадовільної роботи охолоджувачів;
- 4) неоптимальний режим роботи сифонів конденсаторів турбін;
- 5) негерметичність конденсаторів і присмоктування повітря у їх вакуумну систему.

Результати дослідження [55] впливу різних причин на зниження вакууму в конденсаторах турбін за даними 22-х електростанцій



**Рис. 1.6.** Ймовірність  $p$  зниження вакууму КТ в залежності від причин: 1 – накип; 2 – органічні відкладення; 3 – органіка та накип; 4 – органіка та грубі дисперсії; 5 – органіка, накип і грубі дисперсії; 6 – органіка, накип і недоліки охолоджувачів; 7 – інші причини

показано на рис. 1.6. З цього рисунка видно, що ймовірність зниження вакууму в КТ електростанцій за причинами, що не зв'язані з відкладеннями, може сягати 31%.

Для досягнення економічного режиму роботи ОСО необхідно вміти визначати ці причини, не дивлячись на те, що вони, на перший погляд, є другорядними, порівняно з накипними забрудненнями та органікою. Щоб мати можливість реалізувати це завдання потрібні спеціалізовані вимірювальні комплекси для моніторингу стану водної системи і технологічного тракту, а також можливості оперативної корекції як режиму, так і якості води підживлення. Підґрунтям таких систем



повинні бути реалістичні фізико-математичні моделі ОСО, які дозволять в режимі реального часу прогнозувати можливість та інтенсивність відкладень і в автоматизованому режимі регулювати водні потоки ОСО та, відстежуючи їх якість, визначати необхідний комплекс заходів для мінімізації відкладень.

### 1.1.2. Моделі динаміки концентрування розчинних компонентів

В процесі експлуатації ОСО ключовим є розрахунок концентрації розчинних та малорозчинних компонентів у певний момент часу, прогнозування їх еволюції з виявленням можливості корекції швидкості росту відкладень та гальмування процесів корозії. Для цього потрібно встановити функціональні залежності концентрації солей від часу і визначити параметри (режимні фактори), які є визначальними щодо зміни концентрацій порівняно з початковими.

Вода підживлення  $q_{жв}$ ,  $м^3/год$ . повинна компенсувати її загальні втрати в оборотному технологічному циклі охолодження. В роботі [73] (неявно припускаючи сталість водного об'єму ОСО) приймають, що

$$q_{жив} = q_1 + q_2 + q_3, \quad (1.8)$$

де  $q_1$ ,  $q_2$ ,  $q_3$ , – втрати води на випаровування, краплинний винос та продувку,

Величини в (1.8) виражаються у відносних одиницях (відсотках) до витрати оборотної води

$$q = \frac{Q}{100} \cdot P, \quad (1.9)$$

де  $Q$  – циркуляційна витрата оборотної води,  $м^3/год$ ;  $P$  – відносні втрати води щодо  $Q$ , % (див. 1.1).

Тоді (1.8) приймає вигляд:

$$q_{жив} = \frac{Q}{100} \cdot (P_1 + P_2 + P_3). \quad (1.10)$$

Диференціальне рівняння відповідно [73] для розчинних компонентів при умові (1.8) є таким:

$$dM = C_0 \cdot (q_1 + q_2 + q_3) dt - C \cdot (q_2 + q_3) dt, \quad (1.11)$$

де  $dM$  – зміна кількості солі в системі за час  $dt$ ;  $C_0$  – концентрація солі у живильній воді;  $C$  – концентрація тієї ж солі в оборотній воді в момент часу  $t$ .

В [73] приймають, що загальна кількість солі в системі  $M$  ( $кг$ ), об'єм води  $V$  ( $м^3$ ), загальна витрата  $Q$  ( $м^3/год$ ) та тривалість одного циклу  $T$  ( $год$ ) зв'язані співвідношеннями:



$$M = V \cdot C, \quad (1.12)$$

$$V = Q \cdot T. \quad (1.13)$$

**Зауважимо**, що рівняння (1.11) та вирази (1.12) і (1.13) відповідають мовчазному припущенню про однорідний розподіл концентрацій компонентів оборотної води (ідеальне перемішування) та сталість водного об'єму ОСО і циркуляційної витрати ОВ.

Враховуючи (1.10), (1.11), (1.13), отримано диференціальне рівняння для концентрації розчинних компонентів, розв'язок якого в [73] такий:

$$C(t) = C_{ep} - C_0 \cdot \frac{P_1}{P_2 + P_3} \cdot e^{-\frac{P_2 + P_3}{T} t}, \quad (1.14)$$

де

$$C_{ep} = \frac{P_1 + P_2 + P_3}{P_2 + P_3} \cdot C_0 = \left(1 + \frac{P_1}{P_2 + P_3}\right) \cdot C_0 \quad (1.15)$$

$C_{ep}$  – граничне ( $t \rightarrow \infty$ ) значення концентрації солі.

З рівняння (1.15) випливає, що **гранична концентрація солей** в оборотній воді визначається витратами  $P_1$ ,  $P_2$  та  $P_3$ . Величини  $P_1$  і  $P_2$  залежать від навантаження енергоблоків, перепаду температур в охолоджувачах води та їх конструкції, зміна яких практично не контролювана. Бачимо, що контролювати  $C_{ep}$  можна, змінюючи витрату продувки  $P_3$ . Саме керована продувка у деяких випадках дозволяє регулювати концентрацію малорозчинних компонент в ОСО і у деяких випадках – швидкість росту відкладень.

Для характеристики відносної зміни концентрації солей в ОВ порівняно з водою підживлення вводять параметр, який називають **коефіцієнтом концентрування солей  $k$**  і означають як:

$$k(t) = \frac{C(t)}{C_0}. \quad (1.16)$$

де  $C_0$  – концентрація солей у воді підживлення.

Тоді в термінах  $k(t)$  співвідношення (1.14) і (1.15) приймають вигляд:

$$k(t) = k_{ep} - (k_{ep} - 1) \cdot e^{-\frac{P_2 + P_3}{T} t}, \quad (1.17)$$

де

$$k_{ep} = \lim_{t \rightarrow \infty} k(t) = \frac{P_1 + P_2 + P_3}{P_2 + P_3} = 1 + \frac{P_1}{P_2 + P_3}. \quad (1.18)$$

Зауважимо, що  $k_{ep}$  в умовах сталості водного об'єму ОСО,



рівний **коефіцієнту випарювання** ОВ  $k_{en}$  (див. ДБН В.2.5-74: 2013, Додаток (2), який там же визначений як:

$$k_{en} = 1 + \frac{P_1}{P_2 + P_3} = 1 + \frac{P_{en}}{P_{np}} \quad (1.19)$$

Отже,  $k$  та  $k_{en}$  два **різні** параметри, **що характеризують режим роботи ОСО і лише при досягненні рівноваги в ОСО, чи її роботи в стаціонарному режимі вони рівні між собою.**

З формули (1.19) випливає, що граничний коефіцієнт концентрування тим більший, чим  $P_{en} \gg P_{np}$ . Навпаки,  $1 < k_{ep} < 2$ , якщо  $P_{np} \geq P_{en}$ . Тобто, для режиму роботи з малим концентруванням солей необхідно, щоб продувка була співмірною з випарюванням. Щоб проаналізувати з якою швидкістю досягається  $k_{ep}$ , перетворимо (1.17) на підставі (1.16) до вигляду

$$k(t) = k_{en} - (k_{en} - 1) \cdot e^{\frac{-t}{\tau_{np}}}$$

Бачимо, що в початковий момент роботи ОСО коефіцієнти  $k = k_{en} = 1$ , проте в подальшому, при концентруванні солей, вони відрізняються, стаючи рівними лише при досягненні рівноваги. Швидкість досягнення рівноваги залежить від характерного часу  $\tau_{np}$ , який задається виразом

$$\tau_{np} = \frac{T}{P_{np}} = \frac{V}{q_{np}} \quad (1.20)$$

і за фізичним змістом рівний часу опорожнення водного об'єму ОСО продувкою.

**Отже, якщо параметри ОСО змінюються впродовж проміжків часу  $t \gg \tau_{np}$ , то таку охолоджувальну систему можна, при всіх інших обмеженнях, розглядати як рівноважну (стаціонарну).**

Розглянута вище модель ОСО зі **сталими подачею живильної води і об'ємом** є найбільш поширеною, проте на практиці існують ОСО з періодичною подачею живильної води і змінним її об'ємом.

В роботі [73] моделюється режим роботи ОСО зі **змінним водним об'ємом** при наступних обмеженнях:

- приймається, що всі потоки сталі в часі;
- ОСО працює в **режимі  $q_{жс} = 0$ , тобто випорожнення.**

Для такого режиму диференціальне рівняння зміни маси солі в ОСО матиме вигляд:

$$dM = -C \cdot q_{np} dt \quad (1.21)$$





За умови сталості потоку  $q_{en} + q_{np}$  водний об'єм ОСО з часом змінюється лінійно:

$$\frac{dV}{dt} = -q_{np} - q_{en} = -q^-; V(t) = V_0 - q^- \cdot (t - t_0), \quad (1.22)$$

що дало змогу, використовуючи (1.21), отримати диференціальне рівняння для концентрації розчинних компонентів, розв'язок якого за [73] такий:

$$C(t) = C_0 \cdot e^{-\frac{q_{en}}{q_{en} + q_{np}} \cdot \ln \left[ \frac{V_0 - (q_{en} + q_{np}) \cdot t}{V_0} \right]}, \quad (1.23)$$

де  $V_0$ ,  $C_0$  – об'єм та концентрація солей в ОБ в момент часу  $t_0$ .

Вираз (1.23) спрощується [54; 56], якщо врахувати,

$$V(t) = V_0 - (q_{en} + q_{np}) \cdot t = V_0 \cdot (1 - t/\tau_{cn}), \quad \tau_{cn} = V_0/(q_{en} + q_{np}), \quad t > t_0, \quad (1.24)$$

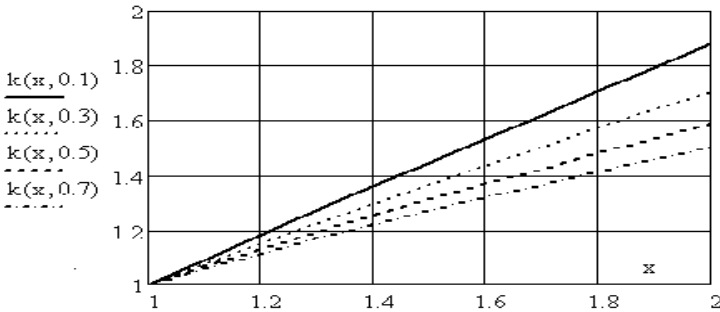
тоді залежність (1.23) трансформується від експоненціальної до степеневі і отримуємо для концентрації розчинних солей вираз

$$C(t) = C_0 \cdot \left( \frac{V_0}{V(t)} \right)^{\frac{q_{en}}{q_{np} + q_{en}}} = C_0 \cdot \left( \frac{1}{1 - \frac{t}{\tau_{cn}}} \right)^{\frac{1}{1 + \frac{q_{np}}{q_{en}}}}, \quad (1.25)$$

а коефіцієнт концентрування приймає вигляд:

$$k(t) = k_0 \cdot \left( \frac{V_0}{V(t)} \right)^{\frac{1}{1 + \frac{q_{np}}{q_{en}}}}. \quad (1.26)$$

$\tau_{cn}$  – час впродовж якого ОСО випорожнюється за всіма каналами з випарюванням включно. Очевидно, що  $\tau_{np} > \tau_{cn}$ ;  $k_0$  – коефіцієнт концентрування в момент  $t_0$ .



**Рис. 1.7.** Залежність коефіцієнта  $k$  в режимі випорожнення (1.26) від відносної зміни об'єму  $x(t) = V_0/V(t)$  при величинах  $q_{np}/q_{en} = 0.1; 0.3; 0.5;$  та  $0.7$ . Прийнято  $k_0 = 1$



З рис. 1.7 бачимо, що в режимі випорожнення ( $q_{ж} = 0$ ) зі сталою швидкістю,  $dV/dt = \text{Const} < 0$ , солі в ОСО *при малих змінах об'єму* концентруються за лінійним законом, причому концентрування тим інтенсивніше, чим більша витрата води на випаровування.

**Режим наповнення ОСО** водою при сталій подачі води підживлення моделюється аналогічно до режиму випорожнення [56]. Зміна кількості солей в ОСО виражається рівнянням:

$$d(V(t) \cdot C) = C_0 \cdot q_{ж} dt - C \cdot q_{np} dt. \quad (1.27)$$

При заповненні зі сталим підживленням ОСО її об'єм збільшується за лінійним законом:

$$\frac{dV}{dt} = q_{ж} - q_{np} - q_{en} = q^+ = \text{Const}; \quad V(t) = V_0 + q^+ \cdot (t - t_0). \quad (1.28)$$

Поєднуючи (1.28) та (1.27), отримуємо диференціальне рівняння для зміни концентрації солей в режимі наповнення ОСО:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{q_{\zeta}}{\varphi \cdot V(t)} \cdot (\varphi \cdot C_0 - C); \quad (1.29)$$

де  $\varphi$ , назвемо його **динамічним (режимним) параметром ОСО і який введений нами в [56]**, представляється виразами,

$$\varphi = \frac{q_{\zeta}}{q_{\zeta} - q_{\beta o}} = \frac{q_{\zeta}}{q_{оп} + q^+} = \frac{k_{en}}{I + \frac{q^+}{q_{np}}} \quad (1.29, a)$$

$$k_{\beta o} = \frac{q_{\zeta}}{q_{оп}} = I + \frac{q^+}{q_{np}} + \frac{q_{en}}{q_{np}}; \quad \varphi = I + \frac{q_{en}/q_{np}}{I + q^+/q_{np}}. \quad (1.29, б)$$

Розв'язком (1.29) при умові (1.28) є:

$$C(t) = k(t) \cdot C_0; \quad k(t) = \varphi - (\varphi - k_o) \cdot \left( \frac{t_0}{t} \right)^{\left[ \frac{I}{I - \frac{\varphi}{k_{en}}} \right]} =$$

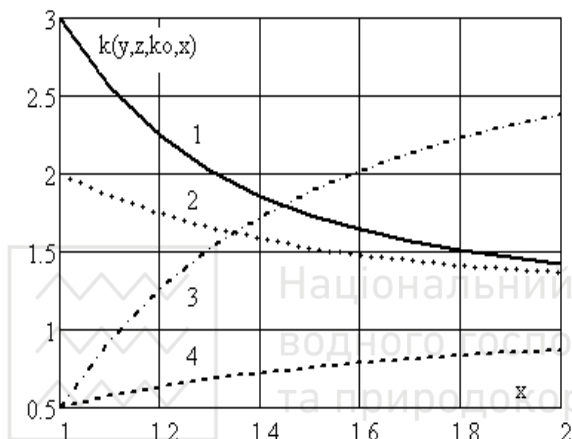
$$= \varphi - (\varphi - k_o) \cdot \left( \frac{V_o}{V(t)} \right)^{\left[ \frac{I}{I - \frac{\varphi}{k_{en}}} \right]}, \quad k_o = \frac{C(t_o)}{C_0}, \quad t_0 = \frac{V_o}{q^+}; \quad t > t_0.$$

З (1.29, а) випливає, що **при заповненні водою об'єму ОСО** повинна виконуватися умова  $k_{en} > \varphi$ . Різниця між  $k$  та  $k_{en}$ , яскраво виявляється в ОСО, що працюють у нестационарних режимах зі змінним водним об'ємом чи змінними потоками ОСО (підживлення, продувки чи випаровування). Використовуючи позначення  $y = q_{en}/q_{np}$ ,



$z = q/q_{np}$  та  $x(t) = V(t)/V_0$  нами розраховані криві  $k(t)$  для різних величин відповідних параметрів.

**Важливо**, що залежно від величини  $k_0$  коефіцієнт концентрування  $k(t)$  з *ростом об'єму може як знижуватися, так і зростати*. Критичним є співвідношення між  $k_0$  та  $\phi$ . Якщо  $\phi < k_0$ , така умова реалізується для кривих 1 та 2, то  $k(t)$  з заповненням об'єму знижується, навпаки, див. криві 3 та 4,  $k(t)$  зростає. Вказані особ-



**Рис. 1.8.** Залежність коефіцієнта концентрування (1.30) в режимі наповнення зі сталою швидкістю від відносної зміни об'єму  $x = V(t)/V_0$  при величинах – крива 1: (0.3; 0.5; 3;  $x$ ), крива 2: (0.3; 1; 2;  $x$ ), крива 3: (0.2; 2; 0.5;  $x$ ), крива 4: (4; 1; 0.5;  $x$ )

ливості необхідно враховувати при використанні процедури маніпулювання потоками для регулювання ступеня концентрування солей в ОСО. Вирази (1.30) разом з (1.28) та (1.29) дають можливість розрахувати необхідний ступінь концентрування солей та величини потоків ОСО, що його забезпечують.

Вираз (1.30)) вказує на те, що загалом режим роботи (щодо водних потоків) ОСО опи-

сується трьома різними безрозмірними параметрами  $k$ ,  $k_{en}$  та  $\phi$ , які зв'язані між собою.

З (1.29, а) випливає, що у випадку *сталого водного об'єму* ( $q^+ = 0$ ) параметри  $\phi$  та  $k_{en}$  співпадають. У цьому ж випадку при наближенні ОСО до рівноваги  $k \rightarrow k_{en} \rightarrow \phi$ . Не розуміння цих умов призводить до плутанини в трактуванні цих режимних параметрів і нерозуміння різниці між ними.

**Залежність (1.30) одночасно показує зв'язок і підкреслює різницю між параметром  $\phi$ , коефіцієнтами концентрування солей  $k$  та випаровування  $k_{en}$ , які часто в літературі плутають між собою. Ці коефіцієнти співпадають для ОСО, що працюють зі сталим**



водним об'ємом і знаходяться в рівноважному чи стаціонарному станах. Проте в динамічних режимах зі змінним водним об'ємом вони суттєво відрізняються.

### 1.1.3. Аналіз моделей динаміки малорозчинних компонентів

Кінетика компонентів другої групи (малорозчинних) суттєво відрізняється від кінетики розчинних, оскільки вони активні щодо фізико-хімічних процесів, які супроводжуються твердими відкладеннями. Як показують дослідження [54; 55] (рис. 1.9), у

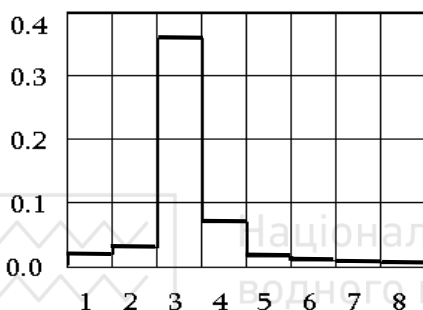


Рис. 1.9. Відносний склад відкладень на трубках конденсаторів за даними 22-х електростанцій [54]: 1 –  $SiO_2$ , 2 –  $Fe_2O_3$ , 3 –  $CaCO_3$ , 4 – органічні сполуки, 5 –  $MgCO_3$ , 6 –  $SO_4^{2-}$ , 7 –  $CaO$ , 8 –  $P_2O_5$

переважній більшості випадків основним компонентом відкладень на поверхнях теплообміну є карбонат кальцію. Оскільки постачальником карбонатних іонів ( $CO_3^{2-}$ ), що є матеріалом для утворення  $CaCO_3$  служать гідрокарбонати ( $HCO_3^-$ ), то кількість відкладень  $CaCO_3$ , згідно з [73; 158], залежить від різниці між концентрацією, обчисленою за співвідношенням (1.11) і концентрацією гідрокар-

бонатних іонів, визначених хімічним аналізом безпосередньо в оборотній воді. Цю різницю в [73] називають *глибиною розпаду гідрокарбонатів  $h(t)$* .

Для довільного моменту часу  $h(t)$  визначається так [73]:

$$h(t) = L_{жс} \cdot k(t) - L_{об}, \quad (1.32)$$

де  $L_{жс}$ ,  $L_{об}$ , – загальна лужність у воді підживлення і оборотній відповідно;  $k(t)$  визначається за (1.16).

У стаціонарному режимі роботи ОСО, який відповідно до (1.14) досягається для проміжків часу  $t \gg \tau_{np}$ ,

$$h_{ep} = L_{жс} \cdot k_{ep} - L_{об}. \quad (1.33)$$



В загальному випадку кількість гідрокарбонатів  $L$ , що розпадаються за проміжок часу від  $t_1$  до  $t_2$  в [73] розраховують за виразом:

$$L(t_1, t_2) = [L_{об}(t_1) - L_{об}(t_2)] \cdot V + q_{жс} \cdot L_{жс}(t_2 - t_1) - q_{np} \cdot \int_{t_1}^{t_2} L_{об}(t) dt. \quad (1.34)$$

Перший доданок в (1.34) представляє зміну лужності оборотної води внаслідок її нестационарності, другий – дає приріст лужності завдяки її подачі з водою підживлення і останній доданок відповідає лужності води, виведеній з ОСО продувкою. **Зуважимо**, що зміна концентрації гідрокарбонатів лише приблизно рівна кількості твердого  $\text{CaCO}_3$ , що виділяється в ОБ, оскільки концентрація гідрокарбонатів змінюється в наслідок видалення  $\text{CO}_2$  в градириях чи бризкальних басейнах.

У стаціонарному режимі  $L_{об}(t_1) = L_{об}(t_2) = \text{const}$  кількість гідрокарбонатів, що розпалася виражається [73] через глибину їх розпаду

$$L_c = q_{np} \cdot h \cdot (t_2 - t_1). \quad (1.35)$$

З (1.35) випливає, що кількість молів карбонатів, які **виділилися в ОБ, пропорційна до витрати води продувки, глибини розпаду та часу спостереження**.

Щоб отримати масу карбонату кальцію ( $M_k$ ), що за проміжок часу від  $t_1$  до  $t_2$ , у **стаціонарному режимі** відкладається на елементах конструкцій ОСО, співвідношення (1.35) необхідно домножити на еквівалентну масу карбонату кальцію  $E_{\text{CaCO}_3} = 50 \cdot 10^{-3} \text{ кг/г-екв.}$

Для нестационарного режиму роботи ОСО автори [73] глибину розпаду гідрокарбонатів визначають за виразом

$$h(t) = L_{об}(0) \cdot k(t) - L_{об}(t),$$

де  $L_{об}(t)$  – концентрація гідрокарбонатів в оборотній воді в момент часу  $t$ , а  $k(t)$  розраховують за (1.17).

За цих же умов маса карбонату кальцію, що виділився в системі, в [73] розраховується за формулою

$$M_{\text{CaCO}_3}(t) = \left[ h(t) \cdot V(t) - q_{np} \cdot \int_0^t L_{об}(t) dt \right] \cdot E_{\text{CaCO}_3}.$$

Проте, ця формула подається в [73] без обґрунтування і, на нашу думку, суперечить диференціальному рівнянню балансу кількості малорозчинних коипонентів в ОСО, яке в загальному випадку [56] можна представити у вигляді:



$$\frac{dC(t)}{dt} = \frac{q_{жс}}{V(t)} \cdot \left[ C_0(t) - \frac{C(t)}{\varphi(t)} \right] + R_{\phi x}(t), \quad \varphi(t) = \frac{q_{жс}(t)}{q_{жс}(t) - q_{ен}(t)},$$

де  $R(t)_{\phi x}$  – швидкість зміни концентрації малорозчинних коіпонентів внаслідок фізико-хімічних реакцій, у тому числі кристалізації карбонатів;  $\varphi(t)$  – **динамічний фактор, який для ОСО зі сталим об'ємом рівний коефіцієнту випарювання  $k_{ен}$  і був введений нами раніше** (див. 1.29).

**Зауважимо**, що використовувати зміну кількості гідрокарбонатів (лужності води) для оцінки кількості твердих відкладень  $CaCO_3$  в ОСО не зовсім коректно. Справа в тому, що лужність може змінюватися не лише внаслідок кристалізації карбонатів, але й завдяки дегазації  $CO_2$  у градириях, чи життєдіяльності водних організмів [60].

Вираз (1.35) не має прогностичної сили, оскільки визначає масу карбонатних відкладень лише постфактум, за даними вимірювання лужності оборотної води на даний момент часу. Проте, (1.35) може бути корисним при оцінці ефективності заходів стабілізації ОВ, які застосовуються в оборотній системі.

**Таким чином:**

1) практично всі моделі концентрування розчинних компонентів та малорозчинних солей в оборотних водах, що відомі нам, стосуються випадків **сталого об'єму оборотної води та сталих потоків води підживлення, випаровування та продукки (режимних параметрів);**

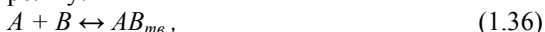
2) означений за ДБН В.2.5-74: 2013, **коефіцієнт випаровування  $k_{ен}$  рівний коефіцієнту концентрування  $k$  лише в стаціонарному (граничному) режимі роботи ОСО зі сталим водним об'ємом.** Для нестационарних режимів ці параметри зв'язані складними співвідношеннями. Проте, часто це не приймається до уваги і викликає плутанину в термінах та оцінках величин;

3) через те, що відсутні обґрунтовані кінетичні моделі кристалізації карбонату кальцію в ОВ, існуючі методики розрахунку ступеня концентрування солей в ОСО не мають прогностичної сили;

4) щоб оцінити вплив зміни режимних параметрів ОСО на швидкість росту відкладень, потрібна динамічна модель зміни концентрації малорозчинних коіпонентів.

## 1.2. Кінетичні моделі кристалізації $CaCO_3$

Процес кристалізації може відбуватися лише з перенасичених розчинів [130-134], тобто в нерівноважних системах. Для двокомпонентного електроліту:





і за законом діючих мас умова рівноваги такої системи записується так:

$$\tilde{K} = \frac{A \cdot B}{AB_{мс}} \quad (1.37)$$

Оскільки  $AB_{мс} = const$ , то приймають:

$$Dp = A \cdot B, \quad (1.38)$$

величину  $\tilde{K} \cdot AB_{мс} = Dp$  називають добутком розчинності солі  $AB$ . При відсутності у розчині затравок, кристалізація починається коли добуток активностей більший від добутку розчинності даної солі [78]. Для початку кристалізації потрібне перенасичення, щоб утворити нову фазу [131]. Максимальний ступінь перенасичення розчинів солей зростає в міру зменшення добутку розчинності іонів і залежить від протікання в ОВ хімічних реакцій, ударної активації, присутності інгібіторів відкладень, колоїдних частинок, чи існуючої границі фаз [71].

Кристалізація у розчинах відбувається у декілька стадій:

- утворення кристалічних зародків (КЗ);
- ріст зародків;
- перекристалізація;
- агрегація і диспергування.

Хлопін припустив, що в перенасиченому розчині виникають субмікроскопічні зародки [136]. Загалом вивчення процесу утворення нової фази розвивається у трьох напрямках:

а) термодинамічна теорія утворення кристалічних зародків Гіббса-Фольмера [31; 131];

б) молекулярно-кінетична теорія фазоутворення Каішева-Странського [154] та Френкеля [132];

в) теорія виникнення зародків нової фази, що базується на засадах хімічної кінетики [145].

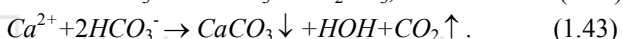
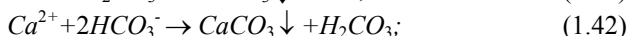
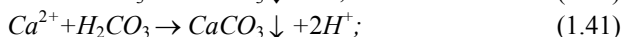
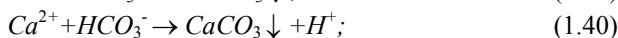
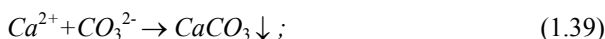
Грушевицький [126] припускає, що утворення двомірних і просторових зародків можливе також завдяки зіткненням одномірних і перехід їх у двомірні, а потім і в просторові зародки. Домішки, що присутні у розчині, також відіграють важливу роль в процесі утворення КЗ і можуть як прискорювати утворення зародків, так і сповільнювати цей процес [16].

Вище розглянуто кристалізацію, яка не супроводжується сторонніми хімічними перетвореннями (кристалізація без хімічних реакцій), але існує ряд систем у яких кристалізація спричиняє додаткові хімічні реакції (кристалізація з хімічними реакціями), і лише їх врахування дає адекватний опис такого процесу. Однією з таких систем є гідрокарбонатна водна система, з якої кристалізується



карбонат кальцію, таку систему названо кальцій-карбонатною водною системою (ККВС).

Незважаючи на велику кількість досліджень, що стосуються кінетики кристалізації  $\text{CaCO}_3$  з водних систем, до сьогодні немає ясності щодо вигляду рівняння кристалізації і не зовсім зрозумілий сам механізм утворення  $\text{CaCO}_3$  з перенасичених водних систем. Та і саме поняття пересиченості ККВС щодо солей жорсткості нечітко означене, оскільки для них характерний метастабільний стан, у якому ККВС можуть перебувати значний час, причому причина цього не завжди зрозуміла. Звичайно ці проблеми обумовлені багатокомпонентністю ККВС. Наприклад, кристалізацію  $\text{CaCO}_3$  можна описати декількома схемами [27; 63]:



Згідно [20; 46; 86] кристалізація  $\text{CaCO}_3$  завдячує перетворенню гідрокарбонату кальцію в карбонат кальцію. Механізм такого перетворення на думку авторів повинен включати і нехімічні стадії такі, як масопередачу  $\text{CO}_2$  із рідкої фази у газову, масопередачу  $\text{CaCO}_3$  із рідкої фази у тверду та ряд зворотних послідовно-паралельних хімічних реакцій в рідкій фазі, які розглянуті у підрозділі 1.3. У [46] запропоновано описувати експерименти з кінетики кристалізації  $\text{CaCO}_3$  в гідрокарбонатних розчинах рівнянням:

$$\frac{d[\text{Ca}^{2+}]}{dt} = k \cdot [\text{Ca}^{2+}]^2. \quad (1.44)$$

Автори [46] таку кінетику пояснюють, припускаючи, що лімітуючою стадією процесу є масопередача  $\text{CO}_2$  із рідкої фази у газову. Оскільки в експериментах досліджувались розчини у яких концентрації іонів кальцію і гідрокарбонату були рівні, то рівняння (1.44) не можна вважати універсальним.

Пламер та ін. [170] розчиняли подрібнені ромби ісландського шпату при сталих величинах  $p\text{CO}_2$  (0,0-1,0 атм) і температурі від  $5^\circ \text{C}$  до  $60^\circ \text{C}$  з використанням методу “pH-стату” та “вільного дрейфу”. За допомогою методу “pH-стату” [170] автори показали, що швидкість прямої реакції  $\left(\frac{d\text{Ca}^{2+}}{dt}\right)_n$  (реакції розчинення) при умовах, далеких від

рівноваги має три доданки, які залежать від різних компонентів гідрокарбонатної системи, а саме від:





- 1) активності іонів водню ( $k_1 \cdot a_{H^+}$ );
- 2) концентрації вуглекислоти ( $k_2 \cdot a_{CO_2}$ );
- 3) постійного доданка, який не залежить від компонент вуглекислотної системи ( $k_3 \cdot a_{H_2O}$ ).

Тобто кінетика розчинення в [170] описується рівнянням:

$$\left( \frac{dCa^{2+}}{dt} \right)_П = k_1 \cdot a_{H^+} + k_2 \cdot a_{CO_2} + k_3 \cdot a_{H_2O} \quad (1.45)$$

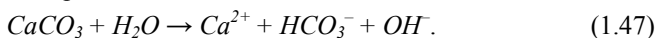
Метод “вільного дрейфу” застосовувався для вивчення швидкості розчинення, коли реакція наближається до рівноваги. Цей метод показав, що пряма реакція має два доданки, які залежать від вмісту у розчині вуглекислоти ( $k_2 \cdot a_{CO_2}$ ) і доданка, який не залежить від  $H^+$  і  $CO_2$  ( $k_3 \cdot a_{H_2O}$ ). Крім того, метод “вільного дрейфу” показує, що зворотна реакція  $R_3$  при сталому вмісті  $CO_2$  і сталій температурі залежить від добутку ( $Ca^{2+}$ )( $HCO_3^-$ ). Таким чином, згідно [170] швидкість розчинення карбонату кальцію у загальному вигляді буде такою:

$$\frac{dCa^{2+}}{dt} = \left( \frac{dCa^{2+}}{dt} \right)_П + \left( \frac{dCa^{2+}}{dt} \right)_3 = k_1 \cdot a_{H^+} + , \quad (1.46)$$

$$k_2 \cdot a_{CO_2} + k_3 \cdot a_{H_2O} - k_4 \cdot a_{Ca^{2+}} \cdot a_{HCO_3^-}$$

де  $k_1$ ,  $k_2$  і  $k_3$  – константи швидкості першого порядку, які залежать від температури,  $k_4$  – функція температури і  $CO_2$ .

Результати вказують на те, що одночасно існують три механізми реакції розчинення, які відповідають зворотному напрямку рівнянь (1.40-1.42), а також рівнянню



Зворотна реакція (1.47) відповідає взаємодії іонів  $Ca^{2+}$  і  $HCO_3^-$ .

При  $pH > 7$  і  $pCO_2 < 0,03$  атм рівняння (1.45) набуває вигляду:

$$\frac{dCa^{2+}}{dt} = k_3 \cdot a_{H_2O} - k_4 \cdot a_{Ca^{2+}} \cdot a_{HCO_3^-} \quad (1.48)$$

Припустивши, що  $a_{H_2O} \approx 1$ , рівняння (1.48) записується:

$$\frac{dCa^{2+}}{dt} = k_3 \cdot \left( 1 - \frac{a_{OH^+}}{a_{nH^+}} \cdot Dp \right), \quad (1.49)$$

де  $a_{OH^+}$  і  $a_{nH^+}$  – активності іонів водню ( $H^+$ ) в об’ємі і на поверхні твердої фази відповідно,  $Dp$  – добуток розчинності (1.38).

Що стосується безпосередньо кінетики кристалізації  $CaCO_3$ , то систематичне вивчення цієї проблеми зроблено у [163-165]. Авторами використовувався метод “вільного дрейфу” з кальцитовими затравками з подальшим вимірюванням зміни вмісту  $Ca$  за допомогою



міток  $^{45}\text{Ca}$ , або методом атомно-адсорбційної спектроскопії. Результати їх досліджень показали, що швидкість кристалізації не залежить від швидкості перемішування розчину. Вони зробили висновок, що швидкість кристалізації описується бінарною залежністю від контролюючих поверхневих процесів, яку вони визначили так:

$$\frac{d\text{Ca}^{2+}}{dt} = -k \cdot s \cdot \left[ (\text{Ca}^{2+} \cdot \text{CO}_3^{2-}) - \frac{Dp}{\gamma_2^2} \right], \quad (1.50)$$

де  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  – концентрації іонів кальцію та карбонат-іонів відповідно,  $k$  – константа швидкості,  $s$  – площа поверхні твердої фази,  $\gamma_2$  – коефіцієнти активностей двовалентних іонів. Вводячи поняття перенасичення ( $Dp$ )

$$Dp = \frac{\text{Ca}^{2+} \cdot \text{CO}_3^{2-}}{Dp}, \quad (1.51)$$

вираз (1.50) записують так:

$$\frac{d\text{Ca}^{2+}}{dt} = k \cdot A \cdot (Dp - 1), \quad \text{де } A = s \cdot Dp. \quad (1.52)$$

Розраховане значення енергії активації такої реакції становить  $46,0 \text{ кДж/моль}$  [164; 172], що близьке до значень, отриманих пізніше ( $43,2 \pm 3,8 \text{ кДж/моль}$  [167] і  $39,4 \pm 3,8 \text{ кДж/моль}$  [169]). Згадані автори використовували отриману величину енергії активації як доказ того, що процес кристалізації карбонату кальцію контролюється поверхневими процесами. За їх міркуваннями швидкість реакції у широкому інтервалі іонної сили розчину ( $0,007 \dots 0,20 \text{ моль/дм}^3$ ) при реакції однакових активностей пропорційна до  $Dp^{1/2}$ .

Пламмер та ін. [169] відмітили подібність рівняння (1.52) з рівнянням (1.49), яке вони отримали при розчиненні  $\text{CaCO}_3$  при низьких концентраціях  $\text{CO}_2$ . Відмінність цих рівнянь полягає в присутності у рівнянні (1.49) відношення  $a_{\text{он}+}/a_{\text{nn}+}$ . Вони стверджують, що при низьких концентраціях  $\text{CO}_2$  таке відношення близьке до одиниці ( $0,93 \dots 0,97$ ). Це значить, що модель Пламера та ін. [170] справедлива як для розчинення, так і для кристалізації.

У роботі [164] автори показали, що співвідношення між швидкістю кристалізації і перенасиченням  $Dp$  має нелінійну логарифмічну залежність і прийшли до висновку, що стандартні емпіричні рівняння типу (1.52) не можна вважати універсальними. В моделі Пламера [170] швидкість реакції добре описується у межах її зміни на декілька порядків, хоча при наближенні до рівноваги адекватність моделі стає гіршою і авторами [173] це інтерпретувалось як доказ того, що в даних умовах змінюється механізм реакції.



У [171] досліджували зміну швидкості кристалізації кальциту та арагоніту в широкому діапазоні перенасичення і парціального тиску  $CO_2$ . Результати їх експериментів показали, що при пересиченні  $Pr \approx 1,5$  змінюється механізм реакції. Було також встановлено, що у розчинах, перенасичених гідрокарбонатом кальцію, арагоніт кристалізується значно повільніше ніж кальцит.

В роботі [154] Гіз досліджував різні моделі кристалізації кальциту, використовуючи метод сповільнення швидкості росту Морзе [163]. Цей метод дав можливість кількісно оцінити різноманітні моделі і встановити, що кінетичні рівняння, запропоновані рядом дослідників [164; 166] і модель спірального росту неадекватні даним, отриманим методом сповільненого росту, однак добре описуються моделями Пламера [170]. Також необхідно зауважити, що при умовах експерименту, в яких  $Ca^{2+} \approx HCO_3^-$  (саме в таких умовах і робились експерименти дослідниками [20; 46; 86]), з моделі Пламера впливає кінетичне рівняння (1.46).

В літературі не описано експериментів з кристалізації  $CaCO_3$ , які б використовували метод обертання диску і без сумніву такі експерименти були б корисними для вдосконалення моделей кристалізації карбонату кальцію. Відомо, що такий метод був використаний тільки при дослідженні розчинення  $CaCO_3$  [149,150].

У [161] Нанколас і Редді спостерігали різке збільшення швидкості кристалізації кальциту при введенні в розчин затравок. Цей факт вони пояснювали як ефект утворення нових (вторинних) центрів кристалізації завдяки виникненню неоднорідностей на поверхні затравок. Бренер [150] встановив, що швидкість вторинного утворення центрів кристалізації пропорційна площі поверхні твердої фази і запропонував таке рівняння:

$$V = \frac{2 \cdot C_v \cdot k_0}{S^3} \cdot \exp(v \cdot S \cdot t), \quad (1.53)$$

де  $V$  – об'єм усіх частинок;  $C_v$  – константа, яка залежить від форми кристалів;  $k_0$  – кількість центрів кристалізації на початку реакції;  $S$  – питома поверхня твердої фази;  $v$  – лінійна швидкість росту кристала;  $t$  – час. Бренер також встановив, що у випадку відсутності в розчині  $Mg^{2+}$  кальцит кристалізується навіть на арагонітових затравках, а також, що введення у перенасичений розчин одного великого кристала кальциту може викликати різке збільшення кількості зародків [150; 163]. Редді та ін. [174] дослідили вплив кількості твердої фази на швидкість кристалізації кальциту. Автори показали, що при значеннях концентрації затравок менших від  $1000 \text{ мг/дм}^3$  існує вторинне



утворення центрів кристалізації, а при подальшому збільшенні концентрації затравок утворення вторинних центрів кристалізації припиняється.

Отже, кристалізація з хімічними реакціями, є типовим прикладом того, що кристалізація карбонату кальцію, не може бути адекватно описана за допомогою емпіричних рівнянь типу (1.52). Для визначення моделей кристалізації у таких системах, необхідно враховувати хімічні реакції які супроводжують цей процес. Найкращою моделлю, яка це враховує є модель Пламера, яка адекватно описує швидкість реакції при її зміні на декілька порядків. Крім того, з моделі Пламера, при певних припущеннях можна отримати рівняння типу (1.52) а також кінетичні рівняння інших дослідників, наприклад (1.44), отриманих авторами [154; 163; 165]. При кристалізації  $\text{CaCO}_3$  також необхідно враховувати ефект вторинного утворення центрів кристалізації. Для врахування такого ефекту, згідно (1.53) необхідно виконувати вимірювання дисперсності твердої фази.

Отже поліваріантність законів кристалізації  $\text{CaCO}_3$  з гідрокарбонатних розчинів (яка є важливим елементом для встановлення явного вигляду кінетичного рівняння виділення твердої фази карбонату кальцію з ОВ пояснюється тим, що вона супроводжується рядом послідовно-паралельних хімічних реакцій багатоконпонентної КГКВС. Тому експериментальне дослідження механізму кінетики кристалізації  $\text{CaCO}_3$  повинно базуватись на одночасному вимірюванні основних параметрів цього фізико-хімічного процесу [135].

### 1.3. Способи запобігання карбонатним відкладенням

Для запобігання відкладенням малорозчинних компонент на теплообмінних поверхнях в ОСО використовують хімічні реагенти, які називають інгібіторами відкладень [1-5; 40; 66; 67; 69; 102-108].

Інгібітори умовно можна розділити на три основні типи:

- хелати (комплексони) – речовини, які зв'язують іони кальцію, барію або заліза і перешкоджають їх реакціям з іонами сульфатів та карбонатів;

- інгібітори порогової дії – речовини, які при додаванні у розчин в мінімальній кількості запобігають зародженню і росту кристалів солей та відповідно їх накопиченню на поверхнях обладнання;

- кристалоруйнуючі інгібітори – не запобігають кристалізації солей, а лише видозмінюють форму кристалів, внаслідок чого

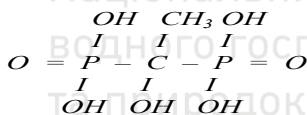


відкладення стають крихкими і легко видаляються під час продувок чи промивок.

Основними інгібіторами відкладення солей фосфатні реагенти, дія яких базується на здатності фосфатів блокувати ріст КЗ і переводити солі жорсткості у шлам при адсорбції їх на гранях кристалів карбонату кальцію. До таких інгібіторів належать триполіфосфат натрію ( $Na_2P_3O_{10}$ ) (ТПФН), поліфосфат натрію (ПФН), поліфосфат+N, а також фосфатовані оксиетиловані одноатомні спирти (оксиетилідендифосфонова кислота (ОЕДФК), (SEQUION). Перспективними є інгібітори з біоцидними властивостями типу PURETECH.

Ефективним інгібітором відкладення малорозчинних солей  $CaSO_4$  і  $CaCO_3$  є оксиетилідендифосфонова кислота. Вона є кристалічною речовиною, яка не має запаху і добре розчиняється у воді (при кімнатній температурі її розчинність близька до 60%) [91; 92; 134; 137; 138]. ОЕДФК має п'ять констант кислотної дисоціації:  $pK_1 = 1,7$ ;  $pK_2 = 2,47$ ;  $pK_3 = 7,28$ ;  $pK_4 = 10,29$ ;  $pK_5 = 11,13$  [92].

Структурна формула ОЕДФК має вигляд:



Вплив ОЕДФК на кристалізацію  $CaCO_3$  пов'язаний, ймовірно, з тим, що вона сорбується на поверхні зародків кристалізації, блокуючи точки росту зародків [39; 57; 59; 66; 67; 69]. Крім цього адсорбовані іони ОЕДФК заряджають кристалічні зародки однаковим (переважно від'ємним) зарядом і сприяють їх диспергуванню.

**Таблиця 1.5**

Параметри зародків  $CaCO_3$  при різних концентраціях ОЕДФК

Концентрація ОЕДФК, мг/дм <sup>3</sup>	Питома поверхнева енергія, 10 <sup>3</sup> Дж/м <sup>2</sup>	Радіус критичного зродка, 10 <sup>-9</sup> м
0,0	4,0	0,25-0,27
1,0	8,9	0,5-0,54
2,0	11,2	0,6-0,66

Ефективність інгібіторів відповідно до [67] пропонується характеризувати часткою поверхні КЗ, ефективно покритої інгібіторами. Через це вважається, що інгібітори з більшою



молекулярною масою ефективніші. При цьому, відповідно до [67; 134; 137] збільшується питома поверхнева енергія і радіус критичного зародка (табл. 1.5).

Інгібуюча дія *ОЕДФК* щодо  $\text{CaCO}_3$  проявляється також у значному збільшенні індукційного періоду і у зменшенні швидкості кристалізації (табл. 1.6) [134], що підтверджують результати експериментів, виконаних нами. Специфічність інгібуючого ефекту *ОЕДФК* полягає також у тому, що він починає проявлятися при дуже малих, субстехіометричних концентраціях. Згідно зі [112] інгібуючий ефект проявляється при масовому співвідношенні  $\text{CaCO}_3$  та *ОЕДФК* 2000:1 і молярному співвідношенні 5000:1.

Здатність *ОЕДФК* сповільнювати процес кристалізації можна пояснити близькістю значень параметрів кристалічної ґратки  $\text{CaCO}_3$  і молекули *ОЕДФК*.

**Таблиця 1.6**  
Вплив *ОЕДФК* на параметри кристалізації  $\text{CaCO}_3$

Концентрація <i>ОЕДФК</i> , мг/дм <sup>3</sup>	Індукційний період, хв	Константа шв. крист. $10^{-5} \text{ дм}^3/(\text{г} \cdot \text{с})$
0,0	5	5,00
0,50	120	2,50
0,75	180	1,10
1,00	270	0,33

*ОЕДФК* є одним із найбільш поширених інгібіторів відкладень в ОСО [112]. Вона запобігає утворенню мінеральних відкладень на трубках КТ при карбонатній жорсткості ОВ до 7,5 мг-екв/дм<sup>3</sup> [44]. Встановлено співвідношення між карбонатною жорсткістю і концентрацією *ОЕДФК* (табл. 1.7).

**Таблиця 1.7**  
Співвідношення між карбонатною жорсткістю і концентрацією  
*ОЕДФК*

Карбонатна жорсткість, мг-екв/дм <sup>3</sup>	3...4	4...5	5...6	6...7	7...8
Концентрація <i>ОЕДФК</i> , мг/дм <sup>3</sup>	0,5	0,75	1,0	2,0	3,0



У [113] показано, що неорганічні поліфосфати не можуть бути успішно використані в оборотній безпродувній системі при коефіцієнтах концентрування  $k > 10$  протягом тривалого часу.

Досвід використання *ОЕДФК* для стабілізаційної обробки води у теплоенергетиці, послужив основою для впровадження методу обробки комплексонами на об'єктах різних галузей промисловості, у тому числі хімічної, транспортної, вугільної та ін. [18; 44; 69; 77; 78; 110-112].

Однією з особливостей дії органофосфонатів є немонотонність залежності кількості утвореної твердої фази від концентрації інгібітора. Існує багато пояснень цього явища, але прогностична модель її відсутня [116; 117; 137]. Взагалі, залишається нез'ясованим механізм впливу адсорбованих частинок на швидкість кристалізації. Автори [38; 43; 66; 67; 137] пов'язують вплив інгібітора зі зміною поверхневої енергії кристала. У роботах [137; 148; 162] автори пропонують залежність швидкості кристалізації від концентрації Ленгмюрівського типу, яка задовільно описує кристалізацію розчинних солей і разом з тим, не описує експоненціальну залежність для кристалізації лужноземельних металів. Вони також не пояснюють ефекту критичного ступеня заповнення поверхні кристала в присутності органофосфонатів при досягненні якого припиняється процес кристалізації.

Цей ефект якісно пояснюється в [151]. Коли значення відносного перенасичення сотні і навіть тисячі, то при таких перенасиченнях, критичний розмір зародка стає співмірний з розміром комірки кристалічної ґратки. Це призводить до лавинного характеру зародкоутворення у всьому об'ємі розчину і запобігти утворенню твердої фази при таких перенасиченнях шляхом введення адсорбційних інгібіторів неможливо. Додавання інгібітора в такому випадку дозволяє тільки обмежити деякий граничний розмір кристалічних зерен осаду.

Оцінка граничного розміру і питомої поверхні кристалічних зерен описується теорією Ліфшица-Сльозова [76]. Ця модель дає вираз для необхідної концентрації інгібітора, але з умовою, що необхідно наперед задати граничний розмір кристалічних зерен при відомій початковій концентрації солей у розчині.

Однією з особливостей кристалізації сполук лужноземельних металів в присутності органофосфонатів є немонотонний характер залежності кількості осаду від концентрації інгібітора. Експоненціальне зниження з ростом концентрації інгібітора змінюється різким зростанням кількості осаду з наступним її спадом



[45; 116]. Задовільного пояснення такого ефекту немає. Ряд авторів [66; 67; 116; 138; 149; 155; 171] вказують на ріст критичного перенасичення з ростом концентрації інгібітора.

Для ефективного інгібування кристалізації необхідні концентрації, які в сотні разів менші, ніж для стехіометричного комплексоутворення [137; 148; 160]. При досягненні деякої порогової концентрації колоїдний розчин, за рахунок утворення нейтральних адсорбованих оболонок втрачає стабільність і коагулює з утворенням агломератів аморфної будови [39]. У випадку кристалізації  $\text{CaCO}_3$  в присутності *ОЕДФК* критичний радіус зародка, за даними [42], становить  $3,4 \dots 3,9 \text{ \AA}$  (для кальциту  $0,5 \cdot (a + b + c) / 3 = 3,2 \text{ \AA}$ ). Необхідно зауважити, що за експериментальними даними для оборотних систем водопостачання [126], а також для систем теплопостачання [110] кристалізація  $\text{CaCO}_3$  відбувається у формі арагоніта.

Отже, використання інгібіторів на основі фосфоромістких комплексонів, зокрема *ОЕДФК*, є перспективним і дозволяє вирішити ряд проблем, пов'язаних із створенням малостічних систем оборотного водопостачання і енергозберігаючих технологічних процесів з метою економії палива, енергії, водних ресурсів, металу, а також витрат коштів на ремонтні роботи. Є, правда, обмеження на ГДК у водоймах культурно-побутового призначення для такого типу інгібіторів  $\approx 1 \text{ мг/дм}^3$ , яке в деяких випадках не дозволяє повноцінно їх використовувати.

Можна вважати доведеним, що гальмування відкладень при додаванні інгібіторів накипоутворення полягає у блокуванні центрів росту кристалів і тим самим стабілізує розчин стосовно продовження кристалізації.

#### **1.4. Методи контролю ефективності інгібіторів карбонатних відкладень**

Методи випробування інгібіторів в роботі [130] ділять на дві групи:

1) методи, що базуються на фізико-хімічних способах реєстрації ефекту інгібування;

2) методи, що базуються на вимірюванні кількості твердої фази, що виділяється з розчинів з і без інгібіторів.

##### **1.4.1. Фізико-хімічні методи контролю**

Вимірювання екстинції світла водними розчинами [19; 21] полягає у вимірюванні інтенсивності поглинання світла колоїдними





розчинами на певних довжинах хвилі. Недолік – складність вимірювального обладнання.

Визначення оптичної густини [130] – полягає у вимірюванні мутності колоїдного розчину за оптичною густиною фотоколориметричним методом. Недоліком є невизначеність довжини хвилі і недостатня відтворюваність.

Метод конуса Тіндаля [130], – полягає у виникненні дифракції світла при проходженні світла через колоїдні розчини. Метод є експресним, але недостатньо обґрунтованим.

Визначення прозорості води за хрестом [85] полягає у визначенні певного ступеня видимості хреста, розміщеного на дні циліндра залежно від висоти рівня залитої у посудину (циліндр) рідини. Метод використовується для якісної оцінки.

Оптокристалічний метод [127] – базується на порівнянні розмірів кристалів колоїдного розчину  $\text{CaCO}_3$ , який утворюється при випарюванні досліджуваної проби. Метод використовується для якісної оцінки ефективності дії реагентів.

*pH*-контроль [15] – дозволяє визначити співвідношення карбонатів і гідрокарбонатів у досліджуваному розчині. Метод є багатофакторним і надійним з приладової точки зору.

Кондуктометричний метод [75] – полягає у вимірюванні електропровідності досліджуваного розчину. Недоліком є наявність багатьох факторів, які роблять внесок у загальну електропровідність.

Хімічний метод [15; 77] – базується на визначенні граничних станів досліджуваної системи, тобто аналізу як осаду, так і розчину після випарювання. Метод є надійний, але важко автоматизується і громіздкий.

Визначення концентрації  $\text{CO}_2$  [127] є одним із перспективних методів, який потребує детального теоретичного і експериментального дослідження.

Кінетичний метод [115] – визначення максимальної швидкості зміни певного фізико-хімічного параметра у процесі кристалізації  $\text{CaCO}_3$  складний у приладовому відношенні.

#### **1.4.2. Гравіметричний контроль виділення твердої фази**

Кристалізація на скляній пластинці без нагріву або з підігрівом [127] – базується на осадженні твердої фази з наступним розчиненням і хімічним або гравіметричним аналізом. Метод трудомісткий, не автоматизується але при акуратному виконанні добре відтворюється.



Осадження відкладень на поверхні металу [85] – полягає у визначенні маси відкладених солей жорсткості безпосередньо на поверхні металу в динамічних умовах при температурах 35...80° С.

Метод Севастьянова [119] – гравіметричний метод з використанням спеціальної розбірної комірки з нержавіючої сталі, конструкція якої дозволяє диференціювати кількість відкладень, що утворились окремо на дні і на бокових стінках. Метод громіздкий, трудоємкий і часозатратний.

Диференціальний метод [160; 175] реалізується так: два вибраних розчини, що випробовуються, змішуються з твердим матеріалом відкладення і з розчином, з якого воно реально утворюється і гравіметрують їх. Тест є ізотермічним. Змішування не дозволяє відрізнити гомогенну кристалізацію і гетерогенний ріст осаду, а ріст на зародках може бути вибіркоким. Для цього тесту потрібне просте обладнання і при належному старанні може досягатися задовільна повторюваність.

Метод блокування трубки [155] – полягає у неперервному вимірюванні перепаду тиску на кінцях трубки. Оскільки на поверхні капіляру утворюються відкладення, то перепад тиску збільшується. Капіляр переважно термостатований і нагрівається. Умови цього тесту нестандартизовані, однак він забезпечить стійку індикацію впродовж тривалого часу.

Метод постійного складу зерен росту [153] – полягає у тому, що задана кількість стандартних кристалічних зерен додається до перенасиченого розчину цього ж матеріалу, який містить інгібітор заданої концентрації, і вимірюється зміна складу розчину, зумовлена ростом кристалів. Зміна складу фіксується сенсором (наприклад, *pH*-електродом) і в зону реакції автоматично додається свіжий розчин для збереження постійної концентрації субстрату, а доданий об'єм реєструється [157]. Очевидно, що цей метод не дозволяє чітко розрізнити витрату матеріалу на зародження центрів кристалізації та ріст зерен.

Розглянуті методи є однопараметричними. Оскільки процес кристалізації карбонату кальцію супроводжується хімічними реакціями і є багатопараметричним, то з метою визначення найбільш чутливого та інформативного параметра (чи параметрів) для контролю ефективності дії інгібіторів та кристалізації  $\text{CaCO}_3$  з гідрокарбонатних розчинів, необхідні комплексні, багатопараметричні вимірювання кінетики кристалізації  $\text{CaCO}_3$  разом з супровідними змінами параметрів, що виникають впродовж цього процесу.



### 1.5. Напрямки досліджень

З попереднього аналізу випливає, що відкладення карбонату кальцію на елементах конструкцій ОСО є одними з основних забруднювачів водного тракту. Проте, на сьогодні остаточно не визначений механізм кристалізації карбонату кальцію з гідрокарбонатних розчинів оскільки він реалізується сукупністю послідовно-паралельних реакцій, які відбуваються в процесі утворення  $\text{CaCO}_3$ . Тому для дослідження кінетики кристалізації  $\text{CaCO}_3$  необхідно застосувати системний підхід, який можна реалізувати створивши вимірювальний комплекс, що дозволить практично одночасно вимірювати і реєструвати основні параметри процесу утворення  $\text{CaCO}_3$  і за необхідності змінювати їх.

Крім того, відсутні моделі концентрування розчинних компонентів в умовах динамічних оборотних систем, коли змінюються з часом не лише потоки продувки, підживлення чи випаровування, але і початкова концентрація розчинних компонентів та малорозчинних солей. У зв'язку з цим необхідна фізико-хімічна модель для аналізу і прогнозування відкладень малорозчинних компонентів, яка б враховувала динамічні характеристики ОСО та була придатною для прогнозування зміни стабільності ОВ в динамічних умовах.

Для зниження карбонатних відкладень застосовують варіації продувки, повне або часткове освітлення живильної води, підкислення та інгібітори. Проте, існуючі методи визначення ефективності дії цих способів включно з інгібіторами є однопараметричними і не задовільняють повноті інформації, оскільки кристалізація з гідрокарбонатних розчинів є багатокомпонентним процесом. Це вимагає розробки нових методів визначення ефективності дії згаданих заобів, зокрема, інгібіторів та їх оптимальних концентрацій, які базувалися б на новітній багатопараметричній вимірювальній техніці і методиках оперативного визначення ступеня стабільності ОВ для ефективного керування процесами стабілізації та реагування на зміни зовнішніх умов і навантаження енергоблоків.

Враховуючи сказане, обрані наступні напрями досліджень:

- 1) проаналізувати проблеми заходів запобігання відкладенням, контролю оборотної води в ОСО та фізико-хімічних моделей концентрування солей у воді оборотних систем охолодження; удосконалити вимірювальну техніку для контролю і прогнозування карбонатних відкладень; визначитися з основними параметрами процесу формування відкладень.

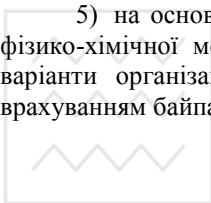


2) сформулювати кінетичне рівняння кристалізації  $CaCO_3$  з гідрокарбонатних розчинів, адекватне умовам кристалізації та одночасно достатньо просте, щоб його можна було використати при побудові моделей; дослідити вплив температури на кінетичні коефіцієнти кристалізації, визначити енергію активації процесу; розробити метод визначення ефективності дії і оптимальної концентрації інгібіторів відкладень;

3) розробити фізико-хімічну модель концентрування малорозчинних солей в ОСО з урахуванням законів кінетики кристалізації  $CaCO_3$ , визначити основні фактори, що впливають на процес відкладення малорозчинних компонентів, сформулювати кількісні критерії стабільності ОБ та способи їх розрахунку;

4) застосувати отримані результати для аналізу режимів роботи конкретних ОСО, наприклад, Рівненської АЕС та Зуївської ТЕС та розробити процедури розрахунку доз реагентів, необхідних для забезпечення заданого ступеня стабільності ОБ;

5) на основі даних аналізу стану ОБ та розрахунків на основі фізико-хімічної моделі концентрування солей в ОБ, запропонувати варіанти організації освітлення води підживлення ОСО ЗуїТЕС з врахуванням байпасного освітлення.





## РОЗДІЛ 2

### ПРИЛАДОВІ СПОСОБИ ДОСЛІДЖЕНЬ СТАНУ ОВ

#### 2.1. Розробка методики експериментальних досліджень і контролю фізико-хімічних процесів в ОВ

Для дослідження КГКВС ОСО нами розроблений багатопараметричний автоматизований аналізатор водних систем (БААВС) та виготовлений його дослідний зразок, який на час досліджень не мав аналогів. Нижче описана його будова, результати метрологічних випробувань та пробні дослідження модельних систем.

##### 2.1.1. Опис структури та роботи аналізатора БААВС

Вимірювальний комплекс БААВС призначений для вимірювання фізико-хімічних величин у водних системах, а також для дослідження поведінки цих систем під впливом зовнішніх фізичних полів. Блок схема БААВС показана на рис. 2.1. Аналізатор одночасно вимірює вісім фізико-хімічних величин, їх назви і діапазони вимірювань подані в табл. 2.1.

Таблиця 2.1

Перелік параметрів, які вимірює БААВС

№ з/п	Фізико-хімічні величини та показники якості водних систем	Одиниці вимірювання	Діапазон
1.	Кисень, $O_2$	$мг/дм^3$	0...20
2.	Показник діоксиду вуглецю, $pCO_2$	ум. од.	1,47...5
3.	Водневий показник, $pH$	ум. од.	1...14
4.	Кальцієвий показник, $pCa$	ум. од.	1...4
5.	Окисно-відновний потенціал, $Eh$	$мВ$	$\pm 2000$
6.	Електропровідність, $\chi$	$мкСм/см$	0,1...1000
7.	Світлопропускання, $T$	%	0...100
8.	Температура, $t$	$^{\circ}C$	0...100



Вимірювання на БААВС виконуються в автоматизованому режимі з термостатуванням досліджуваного розчину. Комплекс складається з таких систем: гідравлічного тракту; системи сатурації та дегазації  $CO_2$ ; блока давачів; вторинних перетворювачів, програмованого блока аналогово-цифрового перетворення і комп'ютера (рис. 2.1).

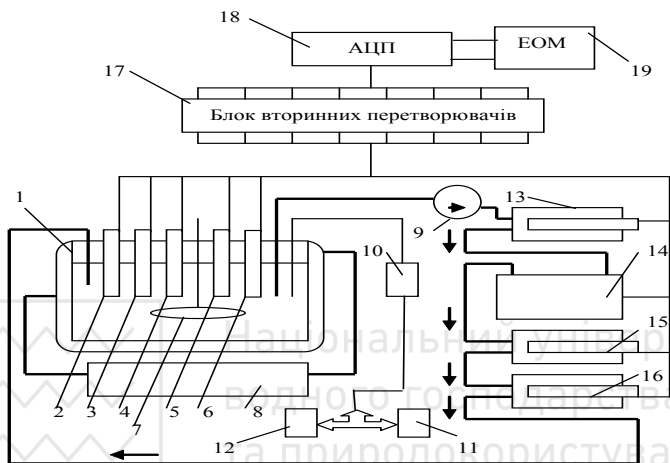


Рис. 2.1. Блок-схема вимірювального комплексу БААВС

### ***Склад гідравлічного тракту***

Гідравлічний тракт призначений для циркуляції водної системи, забезпечення температурного режиму її сатурації та дегазації, а також для створення прийнятних умов для роботи давачів. До складу тракту входять:

- термостатована комірка (реактор);
- механічна мішалка;
- термостат;
- перистальтичні насоси;

### ***Система сатурації та дегазації***

Система призначена для забезпечення контрольованого насичення води вуглекислотою. Вона складається з:

- газового ротаметра;
- мікрокомпресора з розпилювачем;
- балонів з  $CO_2$  та азотом;



### **Блок давачів**

Призначений для перетворення фізико-хімічних показників у електричні. Він укомплектований електрохімічними, потенціометричними, фотоелектричними та електричними давачами:

- електрод порівняння;
- $pH$ -давач;
- $Eh$ -давач;
- $pCa$ -давач;
- давач температури;
- давач концентрації  $O_2$ ;
- фотоелектричний давач;
- давач електропровідності;
- давач  $pCO_2$ .

### **Блок вторинних перетворювачів**

Призначений для узгодження і формування електричних сигналів з метою мінімізації втрат корисної інформації, та забезпечення можливості її подальшої обробки. Він складається з таких вимірювальних приладів:

1. Багатоканального підсилювача електричних потенціалів (БПЕП), що є восьмиканальним потенціометром для:  $pCO_2$ ,  $pH$ ,  $pCa$ ,  $Eh$  та ін а також температури. Кожний канал БПЕП є високоомним повторювачем, зібраним на базі операційного підсилювача з вхідним опором близько кількох  $ГОм$ . Абсолютна похибка передачі напруги БПЕП становить  $\pm 1 мВ$ . БПЕП має чотирирозрядне індикаційне табло, канал вимірювання температури, а також вихідні гнізда для підключення вторинних вимірювальних приладів.

2. Прецезійного кондуктометра з діапазоном вимірювання  $99 \cdot 10^{-9} \dots 999 \cdot 10^{-6} \frac{См}{см}$  і точністю вимірювання 0,5%.

3. Оксиметра з електрохімічним давачем кисню. Прилад працює в діапазоні  $0, \dots, 20 \text{ мг/дм}^3$  з чутливістю  $0,25 \text{ мг/дм}^3$ .

4. Фотоколориметра для вимірювання світлопропускання або оптичної густини у спектральному діапазоні  $315 \dots 980 \text{ нм}$ . Діапазони вимірювань для світлопропускання  $5 \dots 100\%$ , а для оптичної густини  $0 \dots 1,3$ . Точність вимірювання світлопропускання  $\pm 1,0\%$ , а оптичної густини  $\pm 0,01$ .



### **Блок керування, обробки та реєстрації даних**

Призначений для програмованих вимірювань, перетворення їх даних у цифрову форму, статистичної обробки та реєстрації даних. Він складається з:

- багатофункціонального програмно керованого аналого-цифрового перетворювача – 18;
- персонального комп'ютера IBM PC/AT;
- принтера.

### **Принцип роботи вимірною комплексу**

Досліджуваній розчин заливають у реактор 1, програмується режим дослідження, сенсори 2...6 реєструють зміни фізико-хімічних параметрів водної системи в режимі термостабілізації. Похибка термостабілізації менша  $0.1^{\circ}\text{C}$ . Електричні сигнали від сенсорів надходять до блока вторинних перетворювачів – 17, де їх формують для подальшої обробки.

Після вторинних перетворювачів сформовані сигнали (підсилені за потужністю) надходять на плату програмованого аналого-цифрового перетворювача (АЦП) 18, що вмонтована у комп'ютер. АЦП, за спеціальною програмою, на мові PASKAL, опитує давачі відповідно до заданої програми, що визначає послідовність опитування та проміжки часу між опитуваннями давачів.

Кожний електричний сигнал перетворюється у цифрову форму і проходить первинну математичну обробку для усунення випадкових похибок і отримання значень реальних фізико-хімічних величин. Результат первинної статистичної обробки реєструється на моніторі або принтері в табличній чи графічній формах і записується у блок пам'яті.

### **2.1.2. Метрологічні дослідження БААВС**

Комплекс БААВС призначений для вивчення кінетичних явищ у КГКВС, які виникають при різних фізико-хімічних процесах (сатурації-дегазації  $\text{CO}_2$ , кристалізації, розчиненні та ін.). Оскільки концентрація  $\text{CO}_2$  розчиненого у воді у таких процесах змінюється з різною швидкістю від  $10^{-5} \text{ моль/дм}^3$  до  $10^{-2} \text{ моль/дм}^3$  і, відповідно,  $\text{pH}$  від 10 до 4,0, то давачі БААВС генерують електричні сигнали у діапазоні  $\pm 500 \text{ мВ}$  і метрологічні дослідження комплексу повинні виконуватися в динамічному режимі, який імітував би ситуацію, близьку до реальної. Такий підхід дозволив не лише оперативно оцінити основну похибку вимірної системи, а також відокремити її мультиплікативну складову, яку необхідно знати при виконанні





згаданих досліджень. Задавачем змінного в часі електричного сигналу використано програматор Пр-8 з основною похибкою встановлення крутизни не більшою від 1%. Використання цього приладу дозволило імітувати вимірювання при різних режимах сатурації і дегазації та оцінити залежність динамічних і статистичних похибок від режиму роботи комплексу. Крім цього, використовуючи різні часові розгортки тест-сигналу зі змінною амплітудою, ми змогли достатньо швидко оцінити роботу комплексу та похибки його каналів вимірювання в широкому діапазоні вхідних напруг.

Для визначення основної похибки вимірних каналів виконана серія з 40 експериментів (по п'ять експериментів на кожний канал). Для каналу Пр-8→ПЕОМ вимірювалось по 100 значень у кожному експерименті. Експериментальні дані оброблялись за методом найменших квадратів.

Таким способом знаходили реальне значення крутизни. Відносну похибку розраховували за наступним співвідношенням [89]

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{1}{3} \cdot (1 - \rho^2)} \quad (2.1)$$

де  $\rho$  – коефіцієнт кореляції,  $\varepsilon$  – відносна похибка. Результати вимірювань подані в табл. 2.2.

Таблиця 2.2

Дослідження каналу вимірювання Пр-8→ПЕОМ  
(задана розгортка  $a = 2 \cdot 10^{-4}$  В/с)

№ каналу № експерим.		1	2	3	4
1	$A$	1,9980	1,9973	1,9990	1,9983
	$\rho$	0,9999983	0,9999984	0,9999981	0,9999978
	$\varepsilon$	0,106	0,103	0,113	0,121
2	$A$	1,9977	1,9978	1,9967	1,9991
	$\rho$	0,9999982	0,9999984	0,9999979	0,9999977
	$\varepsilon$	0,110	0,103	0,118	0,124



№ каналу		1	2	3	4
№ експерим.					
3	$A$ $\rho$ $\varepsilon$	1,9986 0,9999984 0,103	2,000 0,9999980 0,115	1,9987 0,9999977 0,124	1,9966 0,9999981 0,113
4	$A$ $\rho$ $\varepsilon$	1,9984 0,9999975 0,129	1,9974 0,9999974 0,132	1,9991 0,9999984 0,103	1,9979 0,9999981 0,113
5	$A$ $\rho$ $\varepsilon$	1,9990 0,9999980 0,115	1,9978 0,9999974 0,132	1,9985 0,9999983 0,106	1,9975 0,9999979 0,118

продовження табл. 2.2

№ каналу		5	6	7	8
№ експерим.					
1	$A$ $\rho$ $\varepsilon$	1,9971 0,9999978 0,121	1,9978 0,9999982 0,110	2,0001 0,9999981 0,113	1,9961 0,9999975 0,129
2	$A$ $\rho$ $\varepsilon$	1,9990 0,9999980 0,115	1,9978 0,9999982 0,110	1,9981 0,9999975 0,129	1,9969 0,9999981 0,113
3	$A$ $\rho$ $\varepsilon$	1,9970 0,9999980 0,106	1,9994 0,9999984 0,103	1,9999 0,9999981 0,113	1,9980 0,9999973 0,134



№ каналу № експерим.		5	6	7	8
4	<i>A</i>	1,9993	1,9990	1,9988	1,9993
	$\rho$	0,9999980	0,9999984	0,9999972	0,9999978
	$\varepsilon$	0,115	0,103	0,137	0,121
5	<i>A</i>	1,9981	1,9986	1,9987	1,9989
	$\rho$	0,9999982	0,9999974	0,9999979	0,9999977
	$\varepsilon$	0,110	0,132	0,118	0,124

*A* (*B/c*) – експериментальне значення розгортки;

$\rho$  – коефіцієнт кореляції;

$\varepsilon$  (%) – відносна похибка.

Для визначення впливу інерційних високоомних перетворювачів (ВОП), у другій серії досліджувалися чотири вимірні канали: Пр-8→ВОП→ПЕОМ. Була виконана серія з двадцяти експериментів (по п'ять експериментів на кожний канал). Дані оброблялися аналогічно. Результати подані у табл. 2.3.

З табл. 2.2 бачимо, що максимальна похибка мультиплікативної частини (різниця між заданою і виміряною розгортками) для восьми каналів вимірювання Пр-8→ПЕОМ не перевищує 0,2%.

Для каналів вимірювання Пр-8→ВОП→ПЕОМ, як видно з табл. 2.3, ця похибка не перевищує 0,34%. Отже, інерційний високоомний іонімір вносить додаткову похибку не більшу від 0,14%, що в термінах реальних фізико-хімічних величин відповідає 0,34% і становить для *pH*, *pCa*, *pCO<sub>2</sub>* – 0,0034 од. Похибка потенціометричних вимірювань згідно з теоретичними і експериментальними даними не може бути меншою 1 мВ. В одиницях показників *pH*, *pCO<sub>2</sub>*, *pCa* – це становить  $\pm 0,017$ ;  $\pm 0,017$  та  $\pm 0,034$  од, відповідно.

Оскільки розрахувати істинні значення коефіцієнтів взаємної кореляції складових похибки дуже важко [89], то можна оцінити максимальне значення похибки, вважаючи, що адитивна і мультиплікативна її частини жорстко додатно скорельовані, тобто  $\rho = +1$ , тоді:

$$\sigma = \sqrt{\sigma_{ад}^2 + 2 \cdot \rho \cdot \sigma_{ад} \cdot \sigma_{мульт} + \sigma_{мульт}^2} = \sigma_{ад} + \sigma_{мульт}, \quad (2.2)$$



тобто адитивна ( $\sigma_{ад}$ ) і мультиплікативна ( $\sigma_{мульт}$ ) частини похибки додаються. Таке припущення дає верхню оцінку похибки вимірного комплексу і дозволяє уникнути занадто оптимістичних очікувань щодо точності вимірювань з його використанням.

**Таблиця 2.3**

Дослідження каналу вимірювань Пр-8→И-135→ПЕОМ

№ каналу № експерим.		4	5	6	8
1	$a$	1,9973	1,9977	1,9970	1,9972
	$\rho$	0,9999978	0,9999980	0,9999984	0,9999981
	$\varepsilon$	0,121	0,115	0,103	0,113
2	$a$	1,9970	1,9966	1,9957	1,9963
	$\rho$	0,9999981	0,9999981	0,9999978	0,9999983
	$\varepsilon$	0,113	0,113	0,121	0,106
3	$a$	1,9966	1,9974	1,9956	1,9969
	$\rho$	0,9999975	0,9999976	0,9999982	0,9999983
	$\varepsilon$	0,129	0,126	0,110	0,106
4	$a$	1,9957	1,9962	1,9980	1,9933
	$\rho$	0,9999976	0,9999980	0,9999981	0,9999977
	$\varepsilon$	0,126	0,115	0,113	0,124
5	$a$	1,9970	1,9949	1,9965	1,9973
	$\rho$	0,9999979	0,9999982	0,9999983	0,9999983
	$\varepsilon$	0,118	0,110	0,106	0,106

Зауважимо, що аналітичні методи, за умови високої якості реактивів, посуду та кваліфікації лаборанта, дозволяють отримувати дані з відносною похибкою не меншою ніж 5...7%. Проте, якщо взяти до уваги необхідність відбору проб і відповідне втручання в процес реакції, то переваги приладового контролю стають очевидними.



В табл. 2.4 та 2.5 показані максимальні значення відносних похибок  $\varepsilon$  та максимальні значення абсолютних похибок  $\Delta$  для кожного каналу і для різних ліній вимірювання, які вказують на однаковість адитивних похибок. Абсолютні похибки розраховувались для діапазону зміни сигналу  $0 \dots 330$  мВ, який був у кожному експерименті.

**Таблиця 2.4**

Максимальні значення відносних  $\varepsilon$  (%) та абсолютних  $\pm\Delta$  (мВ) похибок лінії вимірювання Пр-8→ПЕОМ для кожного каналу

№ каналу	1	2	3	4	5	6	7	8
$\varepsilon$ (%)	0,129	0,132	0,124	0,124	0,121	0,132	0,137	0,134
$\pm\Delta$ (мВ)	0,43	0,44	0,41	0,41	0,40	0,44	0,45	0,44

**Таблиця 2.5**

Максимальні значення відносних  $\varepsilon$  (%) і абсолютних  $\pm\Delta$  (мВ) похибок вимірної лінії Пр-8→ВОП→ПЕОМ, для чотирьох каналів

№ каналу	4	5	6	8
$\varepsilon$ (%)	0,129	0,126	0,121	0,124
$\pm\Delta$ (мВ)	0,43	0,42	0,40	0,41

У табл. 2.6 і 2.7 показані експериментальні значення крутизни  $a$  (В/с) для кожного каналу, які відповідають максимальним відхиленням від крутизни, заданої програматором, а також їх відносні похибки  $\varepsilon$  (%).

Оцінимо похибки вимірювання в одиницях реальних фізико-хімічних величин, таких як  $pH$  (4 – канал),  $pCO_2$  (5 – канал),  $pCa$  (6 – канал),  $Eh$  (8 – канал). Згідно з табл. 2.5 для  $pH$  (4 – канал) абсолютна похибка становить  $\pm\Delta=0,43$  мВ, що для крутизни  $58$  мВ/од,  $pH$  становить  $\pm 0,0069pH$  ( $\pm 1,59\%$ ).

Відповідно для  $pCO_2$  (5 – канал, крутизна  $56$  мВ/од  $pCO_2$ )  $\pm\Delta = 0,42$  мВ;  $\pm 0,0071$  од  $pCO_2$  ( $\pm 1,62\%$ ). Для  $pCa$  (6 – канал, крутизна



29 мВ/од рСа)  $\pm\Delta = 0,40\text{мВ}$ ;  $\pm 0,0157$  од рСа ( $\pm 3,55\%$ ). Для Eh (8 – канал) абсолютна похибка становить  $\pm\Delta = 0,41\text{мВ}$  ( $\pm 0,15\%$ ).

**Таблиця 2.6**

Крутизна  $a$  (В/с), максимальні відхилення від значень, заданих програматором та їх відносні похибки  $\varepsilon$  (%) для вимірної лінії  
Пр-8→ПЕОМ

№ каналу	4	5	6	8
$a(\text{В/с}) \times 10^4$	1,9957	1,9949	1,9956	1,9933
$\varepsilon$ (%)	0,22	0,26	0,22	0,34

**Таблиця 2.7**

Крутизна  $a$  (В/с), максимальні відхилення від значень, заданих програматором та їх відносні похибки  $\varepsilon$  (%) для вимірної лінії  
Пр-8→ВОП→ПЕОМ

№ каналу	1	2	3	4	5	6	7	8
$a(\text{В/с}) \times 10^4$	1,9977	1,9973	1,9967	1,9966	1,9971	1,9978	1,9981	1,9961
$\varepsilon$ (%)	0,12	0,14	0,17	0,17	0,15	0,11	0,10	0,20

Для оцінки похибок вимірювання реальних фізико-хімічних величин, таких як: електропровідність  $\chi$  (1 – канал), світлопропускання  $T$  (2 – канал), температура  $t$  (3 – канал), концентрація кисню  $O_2$  (7 – канал), були виконані експерименти щодо дослідження залежності вихідного електричного сигналу приладу від фізико-хімічної величини, яку вимірювали даним приладом. В результаті обробки даних методом найменших квадратів отримано:

$$\chi (\text{мкСм/см}) = 4684,08 \cdot V(B) - 0,08; \rho = 0,9999;$$

$$T (\%) = 798,72 \cdot V + 0,03; \rho = 0,9999;$$

$$t (^\circ\text{C}) = 656,92 \cdot V - 0,15; \rho = 0,9999;$$

$$O_2 (\text{мг/дм}^3) = 44,50 \cdot V + 0,01; \rho = 0,9999;$$

$V$  – вихідний електричний сигнал у вольтах;  $\rho$  – коефіцієнт кореляції.

За даними співвідношеннями ПЕОМ перераховує вказані фізико-хімічні величини, але для оцінки похибок зручніше віднести всі зміни електричного сигналу (мВ) до одиниці зміни фізико-хімічної величини. Співставляючи вказані дані з даними табл. 2.4 для



відповідних каналів, оцінюємо абсолютні похибки вимірювання фізико-хімічних величин:  $\pm \Delta_k = \Delta / \Delta$  ф-х.в., де  $\Delta$  – абсолютні похибки, вказані у табл. 2.4.

**Таблиця 2.8**

Абсолютні похибки електричного сигналу ( $mB$ ), приведені до одиниці фізико-хімічної величини

Ф-х. величина	$\chi, \text{мкСм/см}$	$T, \%$	$t, ^\circ C$	$O_2, \text{мг/дм}^3$
$\Delta$ ф-х. величини	1	1	1	1
$\Delta$ ел.сигналу, $10^{-3} B$	0,2	1,25	1,52	22,5

**Таблиця 2.9**

Абсолютні похибки, виражені в одиницях фізико-хімічних величин

Ф.-х. вел.	$\chi, \text{мкСм/см}$	$T, \%$	$t, ^\circ C$	$O_2, \text{мг/дм}^3$
$\pm \Delta$	2,15	0,35	0,27	0,02

Для визначення відносних похибок віднесемо всі значення абсолютних похибок до відповідних діапазонів вимірювання.

**Таблиця 2.10**

Абсолютні та відносні похибки фізико-хімічних величин

Ф.-х. вел.	$\chi, \text{мкСм/см}$	$T, \%$	$t, ^\circ C$	$O_2, \text{мг/дм}^3$
Діап.вимір.	100...1000	0...100	0...40	0...10
$\pm \Delta$	2,15	0,35	0,27	0,02
$\pm \varepsilon$	0,22	0,35	0,68	0,2

Для кінцевого визначення похибок всієї системи, включаючи вимірні прилади, необхідно зіставити результати наших метрологічних досліджень з метрологічними даними окремих вимірних приладів, поданих у відповідних технічних описах і паспортах, використавши максимальні значення. Ці дані наведені у табл. 2.11.



**Таблиця 2.11**

Результати метрологічних досліджень БААВС і метрологічні дані приладів згідно з їх технічними описами і паспортами

Ф.-х. велич.		$\chi$ , мкс/см	$T$ , %	$t$ , ° C	$pH$ , од.	$pCO_2$ , од.	$pCa$ , од.	$O_2$ , мг/дм <sup>3</sup>	$Eh$ , мВ
Експ. вел.	$\Delta$	2,15	0,35	0,27	0,0069	0,0071	0,0157	0,02	0,44
	$\varepsilon$ (%)	0,22	0,35	0,68	1,59	1,62	3,55	0,2	0,15
Пасп. вел.	$\Delta$	5,0	1,0	0,20	0,010	0,010	0,010	1,0	1,00
	$\varepsilon$ (%)	0,50	1,0	0,50	2,28	2,28	2,28	4,0	0,05

Таким чином, ми можемо записати кінцеві результати метрологічних досліджень вимірної установки БААВС (табл. 2.12), без врахування специфічних особливостей потенціометричних давачів, про які буде сказано нижче.

**Таблиця 2.12**

Результати метрологічних досліджень комп'ютеризованої вимірної системи БААВС

Ф.-х. велич.	$\chi$ , мкс/см	$T$ , %	$t$ , ° C	$pH$ , од	$pCO_2$ , од	$pCa$ , од	$O_2$ , мг/дм <sup>3</sup>	$Eh$ , мВ
$\Delta$	5,0	1,00	0,27	0,01	0,01	0,0157	0,40	1,00
$\varepsilon$ (%)	0,5	1,00	0,68	2,28	2,28	3,55	4,00	0,30

**Отже, відносна похибка визначення фізико-хімічних величин на комплексі БААВС у три рази менша, ніж у найкращих аналітичних методів. Але найбільша перевага комплексу полягає в тому, що за його допомогою можна вести практично неперервний моніторинг стану досліджуваної системи, практично не впливаючи на хід реакцій у ній.**





## 2.2. Динамічна корекція даних $p\text{CO}_2$ та pH давачів

Одним з факторів, що лімітують використання електрохімічних давачів (іон- і газочутливих електродів), особливо в кінетичних дослідженнях, є час встановлення сигналу давача. Для твердотільних мембран він може досягати 3-5 хв і унеможлиблює дослідження швидкозмінних процесів. Цілком закономірно, що дослідження динамічних ефектів у цих давачах було почато розробниками моніторингових автоматичних систем [161]. Більшість з цих дослідників є також авторами гіпотез щодо природи процесів, які формують сигнал давача і його час релаксації.

Сучасні теоретичні підходи якісно описують зміну електродного потенціалу внаслідок ступеневої зміни активності ( $a_n \rightarrow a_k$ ). Вони передбачають монотонну і асимптотичну зміну

Е.П.С. від початкової величини  $a_n$  при  $t = 0$ :

$$E(0) = E_n + S \cdot \log a_n, \quad (2.3)$$

до кінцевої величини  $a_k$  при  $t \rightarrow \infty$ :

$$E(\infty) = E_n + S \cdot \log a_k. \quad (2.4)$$

На підставі експериментальних та теоретичних робіт, що стосуються ICE та мембранних систем, можна зробити висновок, що відповідальними за встановлення мембранного потенціалу є декілька процесів, що мають різні часові константи  $\tau_n$ :

- 1) електричні релаксаційні процеси;
- 2) кінетика міжфазних реакцій;
- 3) дифузія через пограничний шар;
- 4) дифузія в середині мембрани.

Електричні релаксаційних процеси ґрунтуються на теорії імпедансу Мак-Дональда, згідно з якою найважливіші часові характеристики формуються процесами:

а) зарядженням зовнішніх поверхонь, що визначається внутрішнім електричним опором мембрани; часова константа для цього процесу не залежить від товщини та площі мембрани і для твердофазних мембран знаходиться у межах  $(0.3 \cdot 10^{-3} \div 0.2)$  с;

б) ємнісна релаксація поверхонь розділу з низькими швидкостями зарядження; часова константа цього процесу залежить від поверхневого опору, який обернено пропорційний до густини загального струму і товщини мембрани;



в) концентраційна поляризація носіїв заряду в мембрані, яка властива для рідинних мембран з активними центрами. Для таких мембран дифузійні процеси у мембрані мають залежність  $E(t) \sim t^{0.5}$ .

2. Процесом, що визначає швидкість релаксації електричного потенціалу, є іонний транспорт, який описується кінетичним рівнянням  $n$ -го порядку, що залежить лише від одного кінетичного коефіцієнта (і від порядку  $n$  реакції).

3. Для процесів, що лімітуються дифузією іонів через нерухомий шар, який контактує з іоночутливою поверхнею мембрани (шар Нернста) визначальною є товщина дифузійного шару і величина коефіцієнта дифузії. Ці процеси характерні для:

1) сповільненого відгуку скляних електродів, який визначається переносом іонів через товсту поверхневу плівку протонowanego чи гідролізованого скла;

2) динамічних характеристик газочутливих електродів, у яких газопроникна мембрана є зовнішнім дифузійним шаром;

3) ферментних електродів, що використовуються у аналітичній хімії. У випадках 1-3, щоб зменшити час відгуку давача чи електродної пари необхідно перемішувати досліджуваній розчин.

4. Якщо рівновага у мембрані досягається повільніше, ніж зовні, то час відгуку визначається внутрішньомембранними процесами. Тобто час релаксації залежить від водного пограничного шару, коефіцієнта дифузії електроліту, а також від коефіцієнта розподілу електроліту у мембрані.

Отже, для зменшення часу відгуку давача необхідно забезпечити:

- малу екстракцію солі в мембрану, використовуючи нейтральний носій;
- малу дифузію в мембрані, що досягається використанням мембран з великою в'язкістю;
- зменшення товщини нернстівського шару шляхом перемішуванням розчину або використанням проточної комірки.

Необхідно зауважити, що ефекти сповільнення можуть виникати також внаслідок проникнення в мембрану шкідливих іонів.

**Зазначені процеси** описують окремі ділянки динамічних кривих залежності сигналу давача від часу, але досі відсутня модель, яка б адекватно описувала весь хід релаксаційної кривої. Хоча дослідження релаксаційних явищ у мембранах мають фундаментальне значення, проте якщо нас цікавить лише адекватний відгук давачів на процеси у досліджуваних системах, то для цього важливо розробити процедуру корекції даних давача без моделювання процесу формування його



відгуку. У таких випадках достатньо визначити функцію редукції сигналу давачем і виконати відповідну динамічну корекцію даних, що і є нашою метою.

### **Математична процедура корекції даних**

Припускаємо, що у загальному випадку первинний сигнал внаслідок перехідних процесів у давачі трансформується відповідно до процедури

$$y(x) = \int_0^x D(x, x') \cdot k(x') \cdot dx', \quad (2.5)$$

де  $k(x)$  – первинний сигнал,  $y(x)$  – сигнал трансформований давачем;  $D(x, x')$  – функція редукції, яка описує перетворення сигналу давачем.

Якщо ядро інтегрального рівняння (2.5) сепарабельне, тобто його можна представити у вигляді

$$D(x, x') = f(x) \cdot g(x'),$$

то на підставі (2.6) можна розрахувати функцію  $k(x)$ , що відображає первинний сигнал. Результат такий:

$$k(x) = \frac{y(x)}{f(x) \cdot g(x)} \cdot \frac{d}{dt} \ln \left[ \frac{y(x)}{f(x)} \right]. \quad (2.7)$$

Щоб знайти явний вигляд ядра  $D(x, x')$ , використаємо стандартний пороговий сигнал, який подаватимемо на давач. Відгук давача на цей сигнал дозволяє отримати явний вигляд ядра. Можна показати, див. нижче, що у випадку

$$k_{st}(x) = \begin{cases} 0, & x < 0; \\ 1, & x \geq 0, \end{cases} \quad (2.8)$$

для  $pH$  та  $pCO_2$  давачів відгуки на стандартні порогові сигнали даються виразом

$$y_{st}(x) = 1 - e^{-a \cdot x}, \text{ а звідси } D(x, x') = y_{st}'(x - x') = a \cdot e^{-a(x-x')}, \quad (2.9)$$

тобто  $D(x, x')$  задовольняє умові (2.6). Внаслідок цього з (2.7) отримуємо

$$k(x) = y(x) + \frac{1}{a} \cdot y'(x), \quad (2.10)$$

де  $a$  – параметр функції редукції сигналу;  $y'(x)$  – похідна по часу від вимірюваного сигналу давача;  $x$  – час виміру.

**Експериментальна методика досліджень** Для досліджень використовували у БААВС, розроблений у Фізико-технологічній



лабораторії водних систем (ФТЛВС) НУВГП [65]. Схема установки показана на рис. 2.2, а порядок виконання дослідів такий.

У термостатовану комірку 1 заливали дистильовану воду і поміщали тримач з  $pH$  та  $pCO_2$  давачами - 3, 4, електродом порівняння 5 і термометром опору 6. Дистилят у комірці 2 насичували вуглекислим газом з балона 7 до  $pCO_2 = 1.5 \div 1.6$ , див. рис. 2.2. Протягом дослідів подача  $CO_2$  у комірку 2 підтримувалася сталою і контролювалася газовим ротаметром 8. Паралельно в іншу термостатовану комірку 1 заливали прокип'ячений дистилят з вмістом  $CO_2$ , близьким до рівноважного з парціальним тиском атмосфери.

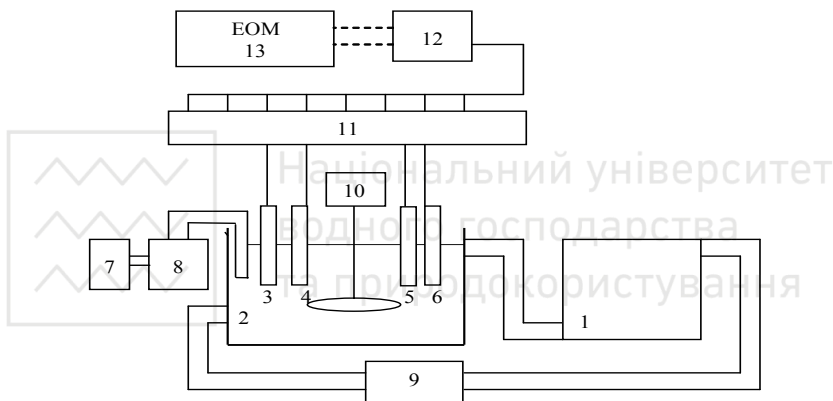
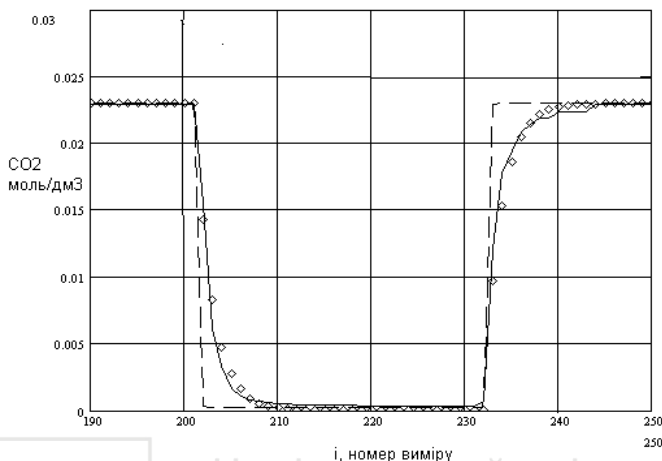


Рис. 2.2. Схема установки для дослідження динамічної похибки

Після досягнення за допомогою термостата 9 температури  $25 \pm 0.2^\circ C$  ініціювали концентраційний стрибок **від меншої концентрації до більшої** швидким переміщенням тримача з давачами з комірки 1 у комірку 2. Після урівноваження потенціалу (ділянка  $170 < i < 200$ , рис. 2.3) концентраційний стрибок від більших концентрацій до менших концентрацій робили швидким переміщенням тримача з комірки 2 назад в комірку 1 (ділянка  $200 < i < 230$ , рис. 2.3). При досягненні рівноважного потенціалу цикл повторювали декілька раз, змінюючи кип'ячений дистилят у комірці 1. Дослід робили при постійно перемішуванні механічною мішалкою 10. Періодичність опитувань давачів була прийнятою 10 с.

**Результати досліджень.** Процес релаксації показів  $pCO_2$  давача подано на рис. 2.3.



**Рис. 2.3.** Релаксаційні криві  $CO_2(M)$  – ◇◇◇, що отримані при дослідженні перехідних характеристик  $CO_2$  давача; апроксимація (2.11) – суцільна лінія і функція впливу – штрихова лінія,  $i$  – номер опитування  $pCO_2$  – давача, яке виконувалося через 10 с

На ньому представлено типовий цикл переходу від низьких концентрацій  $CO_2$  до високих і навпаки. З рис. 2.3 бачимо, що релаксація  $pCO_2$  давача близька до експоненціальної (суцільна крива) і моделюється функцією (2.11).

$$X_2(i) = \theta(199-i) \cdot [X_{2e} + (X_{2o} - X_{2e}) \cdot \exp(-a_2 \cdot (i-171))] + \\ + \theta(i-200) \cdot [X_{2o} + (X_{2e} - X_{2o}) \cdot \exp(-a_2 \cdot (i-200))], \quad (2.11)$$

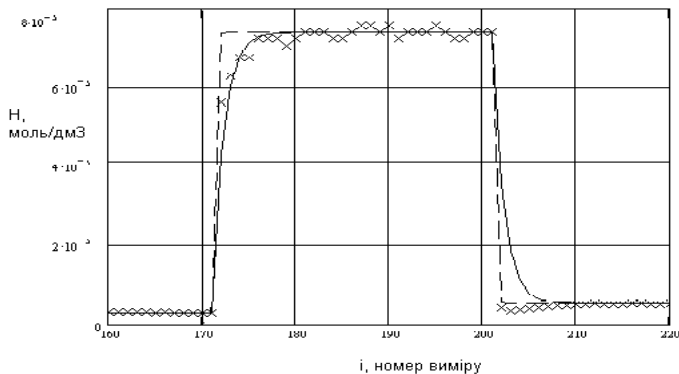
$X_2(i)$  – мольна концентрація  $CO_2$  у момент  $i$  – го виміру;  $X_{2o} = 5,01 \cdot 10^{-4} M$ ;  $X_{2e} = 0,029 M$ ;  $a_2 = 0,037 c^{-1}$ ;  $\theta(x)$  – функція Хевісайда. З рис. 2.3 випливає, що час досягнення 90% максимального значення вимірюваної концентрації  $CO_2$  близький до 100 с, тому для вимірювань швидких процесів з характерним часом біля 10 с необхідна відповідна корекція даних.

Аналогічні дослідження для давача  $pH$  представлені на рис. 2.4 (хрестики). Там же показані дані апроксимаційного розрахунку за формулою (2.12).

$$X_4(i) = \theta(199-i) \cdot [X_{4e} + (X_{4o} - X_{4e}) \cdot \exp(-a_4 \cdot (i-171))] + \\ + \theta(i-200) \cdot [X_{4o} + (X_{4e} - X_{4o}) \cdot \exp(-a_4 \cdot (i-200))], \quad (2.12)$$



$X_4(i)$  – мольна концентрація  $H^+$  у момент  $i$  – го виміру;  $X_{40} = 9,34 \cdot 10^{-6} M$ ;  
 $X_{4e} = 8,24 \cdot 10^{-5} M$ ;  $a_4 = 0,09 \text{ c}^{-1}$ .



**Рис. 2.4.** Релаксаційні криві  $H^+(M)$  – ххх, що отримані при дослідженні перехідних характеристик  $pH$  – давача; апроксимація (2.12) – суцільна лінія і функція впливу – штрихова,  $i$  – номер опитування  $pH$ -давача, яке виконувалося через 10 с

З рис. 2.4 випливає, що час досягнення 90% максимального значення вимірюваної концентрації  $H^+$  близький до 30 с, тому, як і в попередньому випадку, для вимірювань швидких процесів з характерним часом біля 5-10 с необхідна корекція даних.

Поведінка релаксаційних кривих для  $pH$  давача має особливість при переході від високих до низьких концентрацій  $H^+$ . Це відображає його реакцію на повітря при переносі з розчину, що мав високою концентрацією іонів  $H^+$  у розчин з меншою концентрацією. Останнє підтверджується відсутністю такої аномалії при переході від низьких до високих концентрацій іонів  $H^+$ .

### Висновки

При виконанні кінетичних досліджень необхідно враховувати інерційність давачів  $pH$  та  $pCO_2$ . Для корекції експериментальних результатів вимірювань потрібно знати параметри перехідної функції давача та розрахувати похідну від його показів. Визначені тут параметри перехідних функцій такі:  $a_{CO_2} = 0,037 \text{ c}^{-1}$ ;  $a_{H^+} = 0,09 \text{ c}^{-1}$ . Вплив корекції суттєвий лише для ділянок даних вимірювань, які характерні швидкою зміною сигналу.



### 2.3. Випробовування БААВС на модельних системах

Випробовувальні експерименти вибирались зважаючи на такі міркування:

- по-перше, в цих експериментах заздалегідь повинна бути відома поведінка досліджуваних фізико-хімічних величин;
- по-друге, бажано, щоб в одному експерименті одночасно змінювалися всі контрольовані величини. Таким експериментом вибрана ініціація кристалізації  $\text{CaCO}_3$  шляхом видалення  $\text{CO}_2$  з 0,01M розчину  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ , попередньо насиченого вуглекислотою.

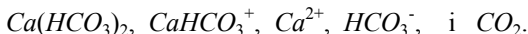
Модельний розчин  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  отримували розчиненням  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  марки х.ч. у деіонізованій воді, пропускаючи через розчин вуглекислий газ. За таких умов спочатку утворюється карбонат, а далі при надлишковому вмісті  $\text{CO}_2$ , який завжди буде в таких умовах, утворюється гідрокарбонат кальцію:



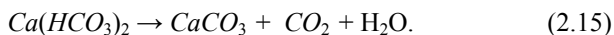
Необхідно зауважити, що в умовах надлишку  $\text{CO}_2$ , який супроводжується надлишком  $\text{HCO}_3^-$ , також будуть утворюватись іони гідрокарбонату кальцію  $\text{CaHCO}_3^+$  за реакцією:

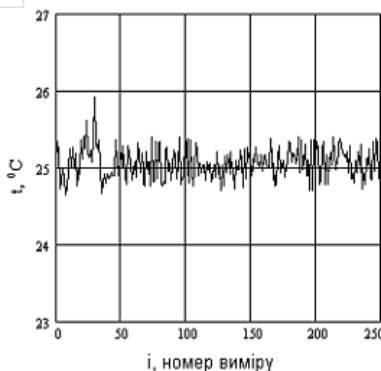


Отже, основними компонентами модельного розчину, що утворився в результаті сатурації, будуть:



Експеримент виконувався у такій послідовності. Модельним розчином заповнювали систему (рис. 2.1), і за допомогою перистальтичних насосів 9 він циркулював у замкнутому контурі: комірка 1 – проточна кювета з оксиметричним давачем 13 – проточна кювета для фотоколориметричних вимірювань 14 – проточна кювета з кондуктометричним давачем 15 – проточна кювета з давачем для вимірювання  $\text{CO}_2$  – 16. У процесі циркуляції розчину термостатом 8 встановлювалась температура  $25 \pm 0,3^\circ \text{C}$  (рис. 2.2) і на етапі сатурації через розчин пропускався вуглекислий газ з балона 12, витрата якого контролювалась газовим ротаметром 10. Протягом усього дослідження розчин у кюветі перемішувався механічною мішалкою 7. Після досягнення необхідної температури та насичення розчину включали робочу програму вимірювань з періодом опитування давачів 67с та переключали систему в режим дегазації  $\text{CO}_2$  і стимулювали кристалізацію  $\text{CaCO}_3$  відповідно до рівняння:



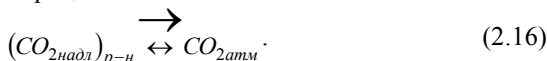


**Рис. 2.6.** Зміна температури протягом досліду

проаналізувати основні процеси, що відбуваються в ній протягом досліду і на підставі отриманих даних про взаємозв'язок різних фізико-хімічних величин перевірити роботу експериментальної установки.

Оскільки незалежним параметром в досліді є концентрація  $CO_2$ , то логічно, що саме він повинен бути найінформативнішим щодо змін, які протікають в КГКВС. З рис. 2.7 видно, що сукупність процесів, які протікають у системі при дегазації вуглекислоти, можна умовно розділити на чотири етапи:

**I етап** пов'язаний з виносом надлишкового діоксиду вуглецю щодо рівноважної концентрації з іонами  $Ca^{2+}$ .



Евакуація надлишкової вуглекислоти є переважно дифузійним процесом, який при малому впливі хімічних реакцій, відповідальних за внутрісистемну генерацію і знищення  $CO_2$ , приблизно описується кінетичним рівнянням

$$\frac{d}{dt}(CO_2)_e = a \cdot [(CO_2)_p - (CO_2)_e],$$

де  $C_e$  і  $C_p$  – мольні концентрації вільного діоксиду вуглецю у розчині та рівноважного щодо атмосфери відповідно,  $a$  – кінетичний коефіцієнт дегазації.

На етапі, коли концентрація  $CO_2$  у розчині далека від величини, що відповідає рівноважному парціальному тиску  $CO_2$  атмосфери, залежність концентрації вуглекислого газу від часу повинна бути





експоненціальною, що ми і спостерігаємо, оскільки залежність показника  $CO_2$  ( $pCO_2 = -\log(CO_2)$ ) від часу на першому етапі є майже лінійною.

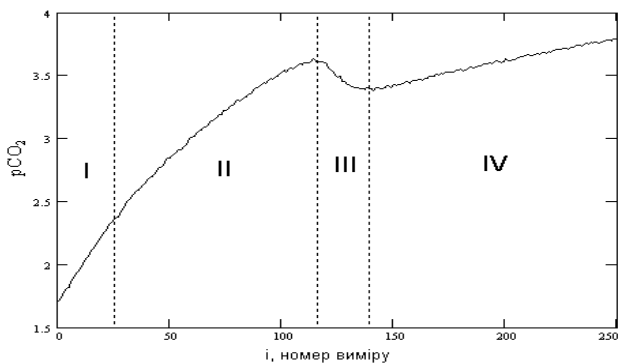
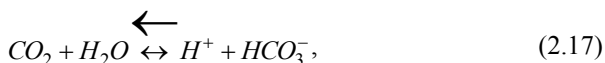


Рис. 2.7. Кінетика зміни вмісту  $CO_2$  і основні стадії процесу дегазації

Стосовно кінетики зміни показника концентрації іонів водню (рис. 2.8), бачимо, що: по-перше, він збільшується (активність іонів водню зменшується) і це можна пояснити тим, що  $CO_2$  і  $H^+$  зв'язані реакцією



яка зміщена вліво, і по-друге, він, подібно до  $pCO_2$ , лінійний.

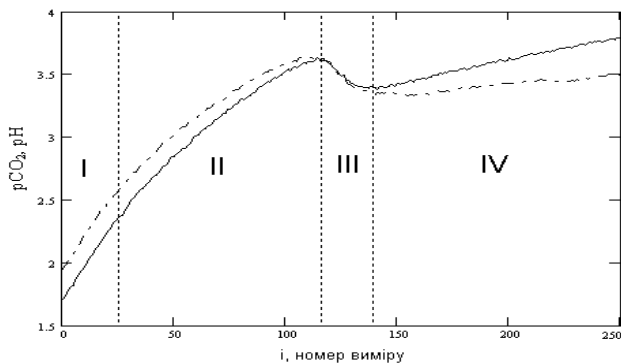
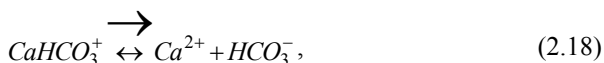


Рис. 2.8. Кінетичні криві  $pCO_2$  – суцільна крива,  $pH$  – штрихова



Така зміна показника концентрації іонів водню на першому етапі пояснюється кінетикою  $pCO_2$ , оскільки в даних умовах можна вважати, що зміна концентрації  $HCO_3^-$  незначна, порівняно з його вмістом у розчині. У свою чергу зменшення  $HCO_3^-$  призводить до розпаду  $CaHCO_3^+$ , тобто:



що супроводжується збільшенням активності іонів кальцію та гідрокарбонатних іонів. З рис. 2.7 бачимо, що на етапі I, де кінетика показника  $CO_2$  близька до лінійної, спостерігається зменшення показника  $pCa$ , тобто збільшення його активності. На даному етапі також спостерігається збільшення електропровідності (рис. 2.10), що можна пояснити розпадом  $CaHCO_3^+$ , завдяки якому збільшується концентрація носіїв заряду – іонів  $Ca^{2+}$  і  $HCO_3^-$ .

**II етап** характерний утворенням перенасиченого, щодо  $CaCO_3$ , розчину. Перехід системи до другого етапу відповідає максимальній величині активності іонів  $Ca^{2+}$ , тобто повному розпаду іонів  $CaHCO_3^+$  (рис. 2.9) і зміні кінетики  $pCO_2$

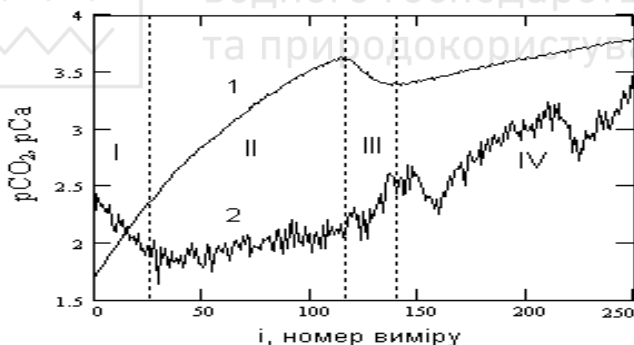


Рис. 2.9. Кінетика зміни  $pCO_2$  – крива 1 і  $pCa$  (ум. од.) – крива 2

Перенасичений розчин  $CaCO_3$  є принципово нерівноважним щодо карбонату кальцію у твердій фазі  $(CaCO_3)_{тв}$  і карбонату кальцію у рідкій фазі  $(CaCO_3)_{розч}$ . Тобто рівновага



відсутня і співвідношення добутку розчинності ( $Dp$ )

$$Dp = Ca^{2+} \cdot CO_3^{2-}, \quad (2.20)$$

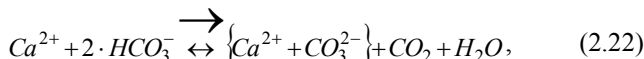


не виконується. На цій стадії перенасичення розчину ( $Pr$ )

$$Pr = \frac{Ca^{2+} \cdot CO_3^{2-}}{Dp} \quad (2.21)$$

неперервно зростає і, за літературними даними, може досягати 100...150.

Процес утворення перенасиченого розчину можна умовно представити рівнянням:



де  $\{Ca^{2+} + CO_3^{2-}\}$  – різні форми існування  $CaCO_3$  в розчині (іонні пари, асоціати, псевдомолекули). Таким чином, утворення перенасиченого розчину повинно супроводжуватися зменшенням активності іонів кальцію, що і спостерігається на кінетичній кривій  $pCa$  (рис. 2.9).

Що стосується відхилення залежностей  $pH$  і  $pCO_2$  від лінійної з тенденцією сповільнення їх росту, то це можна пояснити тим, що на цьому етапі, реакція (2.24) генерації  $CO_2$  супроводжується реакцією

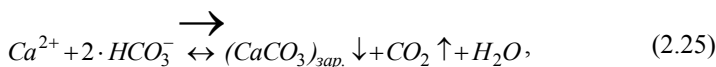


Зауважимо, що максимальним значенням кривих  $pCO_2$  і  $pH$ , очевидно, відповідає максимальне пересичення системи щодо  $CaCO_3$ .

**III етап** відповідає руйнуванню перенасичення розчину. На цьому етапі іонні пари, асоціати, псевдомолекули та інші комплекси переходять у тверду фазу  $(CaCO_3)_{me}$



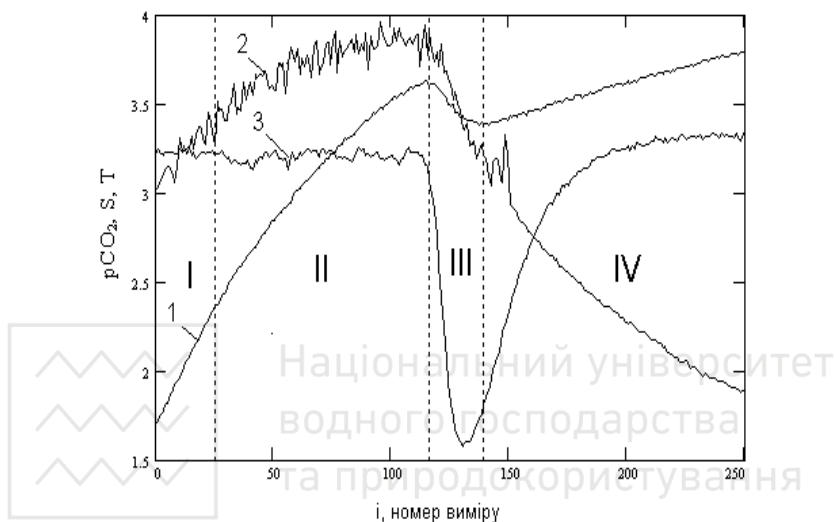
а також відбувається інтенсивний ріст КЗ, що досягли критичних розмірів. Утворення  $CaCO_3$  остаточно можна описати рівнянням:



яке вказує на джерело утворення твердої фази ( $Ca^{2+}$  і  $HCO_3^-$ ) в процесі масової кристалізації.

Особливості третього етапу полягають у зриві монотонного росту кінетичних кривих  $pCO_2$  і  $pH$  (рис. 2.8), що пояснюється інтенсивною генерацією в розчині діоксиду вуглецю (2.25), швидкість якої перевищує швидкість дегазації  $CO_2$ . Що ж стосується кінетики концентрації іонів  $Ca^{2+}$ , то з рис. 2.9 бачимо, що на цьому етапі спостерігається злам кінетичної кривої  $pCa$ , який відповідає різкому зменшенню активності іонів кальцію у процесі масової кристалізації. Швидке зменшення активностей іонів  $Ca^{2+}$  і  $HCO_3^-$  повинно вести до зменшення електропровідності розчину, що і спостерігається у вигляді

зламу кривої електропровідності на цьому етапі (рис. 2.10). Зменшення перенасичення розчину відбувається внаслідок масового утворення і росту КЗ, і це відображається на кривій світлопропускання у вигляді її глибокого провалу (рис. 2.6), що відповідає помутнінню розчину.



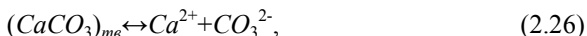
**Рис. 2.10.** Кінетичні криві  $pCO_2$ , крива – 1; електропровідності ( $S$ , ум. од.), крива – 2; світлопропускання ( $T$ , ум. од.), крива – 3

Зменшення світлопропускання розчину на третьому етапі через деякий час змінюється його просвітлінням. Просвітління розчину можна пояснити тим, що переважна кількість зародків вже досягли розмірів, які перевищують броунівські, і починається процес їх седиментації. Інтенсивність процесу зняття пересичення з часом сповільнюється, і третій етап закінчується у точці, що відповідає максимальному спаду кривих  $pCO_2$  і  $pH$  (рис. 2.8). Це означає, що швидкість руйнування перенасичення розчину, який супроводжується генерацією  $CO_2$ , рівний інтенсивності дегазації  $CO_2$  і система переходить у стадію, де основним фактором знову стає швидкість дегазації  $CO_2$ .

**IV етап** – відповідає повільному росту твердої фази, що описується рівнянням (2.25). З нього видно, що джерелом росту частинок карбонату кальцію закритичних розмірів  $(CaCO_3)_{me}$  є іони



$Ca^{2+}$  і  $HCO_3^-$ . Зменшення активностей  $Ca^{2+}$  і  $HCO_3^-$  відображається на кінетичних кривих  $pCa$  і електропровідності  $S$  (рис. 2.9, 2.10). Хід кривої світлопропускання  $T$  (рис. 2.10) вказує на те, що на IV стадії розчин освітлюється. Освітлення розчину відбувається внаслідок того, що практично всі частинки карбонату кальцію досягли розмірів, які перевищують броунівські і відбувається процес їх седиментації. На даному етапі величина перенасичення зменшується і тверда фаза карбонату кальцію  $(CaCO_3)_{me}$  наближається до динамічної рівноваги з активностями іонів  $Ca^{2+}$  і  $CO_3^{2-}$ :



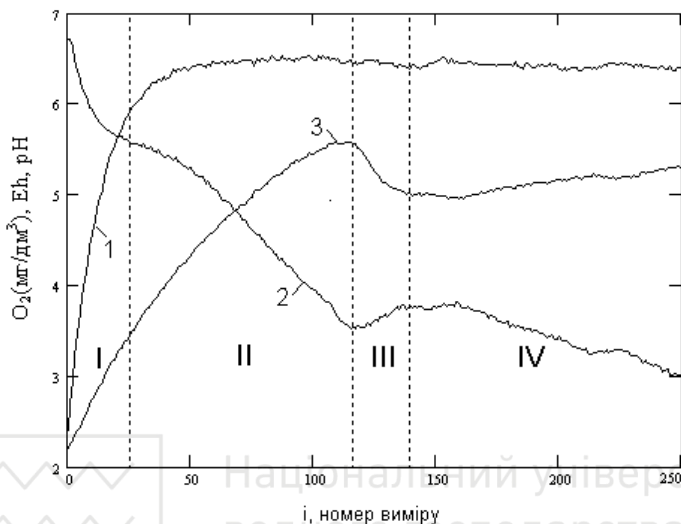
а перенасичення (2.21) знаходиться у межах  $2 \dots 3$ .

На даному етапі інтенсивність дегазації  $CO_2$  переважає над інтенсивністю її внутрішньої генерації, рівняння (2.25), і, як видно з кривих  $pCO_2$  і  $pH$  (рис. 2.9), спостерігається їх монотонний ріст, тобто зменшення активностей молекул  $CO_2$  і іонів водню. Таким чином, IV етап є стадією кристалізації, що контролюється виносом  $CO_2$ .

Необхідно зауважити, що коли на етапах I і II концентрація гідрокарбонатних іонів зменшується несуттєво, і це впливає з паралельності кінетичних кривих  $pCO_2$  і  $pH$  (рис. 2.8), то на III, і тим більше на IV етапах, постійне віддалення кривих вказує на неперервне зменшення  $HCO_3^-$ , що підтверджується рівнянням (2.25).

З рис. 2.11 випливає, що поведінка окисно-відновного потенціалу ( $Eh$ ) у даній системі залежить від активностей іонів водню і кальцію, зменшуючись при їх витраті. Збільшення  $E(h)$  на ділянці III на рис. 11 відповідає приросту іонів  $H^+$  відповідно до реакцій (2.23) і (2.25).

Поведінка кінетичної кривої  $O_2$  пояснюється тим, що на початку досліджу, коли розчин насичений  $CO_2$  і відбувається неперервна його сатурація, парціальний тиск, який відповідає розчиненому  $O_2$ , є набагато менший, ніж парціальний тиск  $O_2$  атмосфери і згідно із законом Генрі у розчині концентрація  $O_2$  також буде значно меншою від рівноважної з атмосферою при звичайних умовах. З рис. 2.11. видно, що у початковий момент часу концентрація кисню близька до  $2,5 \text{ мг/дм}^3$ , менша, ніж рівноважна з атмосферою і, що особливості поведінки окисно-відновного потенціалу на етапі I і в першій третині етапу II зв'язані зі зміною концентрації кисню і іонів водню, далі ж, коли концентрація кисню стабілізується, бачимо, що зміна окисно-відновного потенціалу повністю залежить від зміни  $pH$  і це ще раз доводить, що в даній системі  $Eh$  потенціал в основному визначається концентраціями молекулярного кисню та іонів водню.



**Рис. 2.11.** Кінетичні криві  $O_2$  ( $мг/дм^3$ ), крива – 1; окисно-відновного потенціалу ( $Eh$ , ум. од.), крива – 2; показника іонів водню ( $pH$ , ум. од.), крива – 3

Отже, всі стадії кристалізації  $CaCO_3$  чітко ідентифікуються за характером поведінки кінетичних кривих  $pH$ ,  $pCO_2$  і  $Eh$ . Кінетичні криві електропровідності ( $S$ ) і світлопропускання ( $T$ ), разом з кривими  $pH$  і  $pCO_2$ , за їх характерним зломом чітко вказують на початок третьої стадії, тобто на початок руйнування пересичення розчину. За характером поведінки кінетичних кривих  $Eh$ ,  $O_2$  і  $pH$  можна зробити висновок, що визначальними компонентами окисно-відновної системи в даному досліді є концентрації розчинених  $O_2$  і  $H^+$ .

Описані експерименти показали, що всі контрольовані параметри логічно взаємозв'язані і їх якісна поведінка повністю узгоджується з процесами, що відбуваються в досліджуваній системі.

**Отже, розроблений нами аналізатор БААВС, дозволяє прослідкувати за всіма стадіями кристалізації  $CaCO_3$  і відповідає проектному завданню.**



## РОЗДІЛ 3

### КРИСТАЛІЗАЦІЯ $\text{CaCO}_3$ З ГІДРОКАРБОНАТНИХ РОЗЧИНІВ

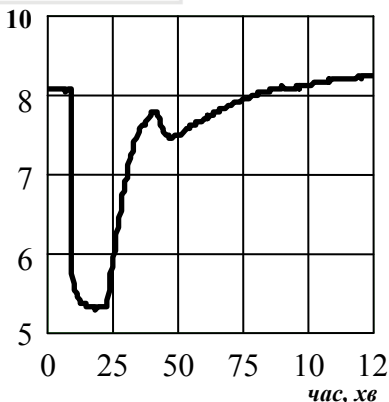
Метою цього розділу є встановлення фізико-хімічної складової моделі динаміки компонент КГКВС в оборотній воді і формування математичного виразу для кінетики кристалізації, придатного для використання. Це також дасть можливість проаналізувати механізм кристалізації на рівні феноменологічних кінетичних рівнянь в період спонтанного зародження твердої фази.

Крім цього, в даному розділі досліджується вплив на утворення шляхом дегазації  $\text{CO}_2$  твердого  $\text{CaCO}_3$  інгібітора кристалізації – оксиетилідендифосфенової кислоти (ОЕДФК), а також визначення ефективності інгібітора та його оптимальної концентрації методом неперервної зміни  $\text{pH}$  водної системи ( $\text{pH}$  скануванням).

#### 3.1. Експериментальна частина

Експерименти виконувалися з допомогою вимірювального комплексу БААВС. Схема установки показана на рис. 2.1, з тією різницею, що у вимірну комірку поміщали  $\text{Ca}^{2+}$ -селективний електрод для вимірювання активності іонів кальцію ( $\text{Ca}^{2+}$ ) і включався мікрокомпресор, для дегазації  $\text{CO}_2$  продувкою повітрям. Мікрокомпресор з'єднувався з

$\text{pH}$ , (од.)



**Рис. 3.1.** Зміна  $\text{pH}$  при кристалізації  $\text{CaCO}_3$  з модельного розчину. Горизонтальна ділянка зліва – початковий стан розчину

коміркою через газовий ротаметр, а розпилення повітря в комірці забезпечувалося пористою насадкою.

В комірку 1 (рис. 2.1) наливали розчин  $\text{NaHCO}_3$  і записували початковий стан системи рис. 3.1. Після цього воду в комірці насичували  $\text{CO}_2$  до стабільних показів давачів і дозували розчин  $\text{CaCl}_2$  окремими розрахованими порціями. Подальша дегазація  $\text{CO}_2$  з системи „ $\text{CaCl}_2 + \text{NaHCO}_3 + \text{CO}_2$ ” вела до зростання концентрації іонів  $\text{CO}_3^{2-}$  і масової кристалізації  $\text{CaCO}_3$ .



Протягом дослідів забезпечувалось одночасне вимірювання таких параметрів системи:  $pH$  – показника активності іонів водню – рис. 3.1;  $E_{Ca}$ ,  $mV$  – електричного потенціалу кальцієвого електрода – рис. 3.2, 3.3;  $pCO_2$  – показника концентрації вільної вуглекислоти – рис. 3.4;  $t$ ,  $^{\circ}C$  – температури – рис. 3.5.

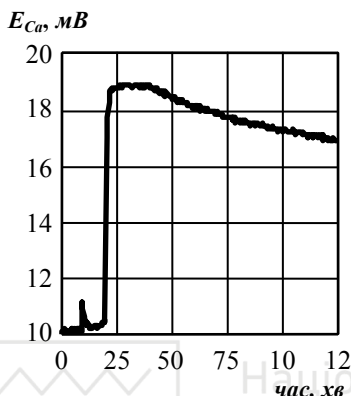


Рис. 3.2. Первинний сигнал кальцієвого електрода,  $mV$  до обробки

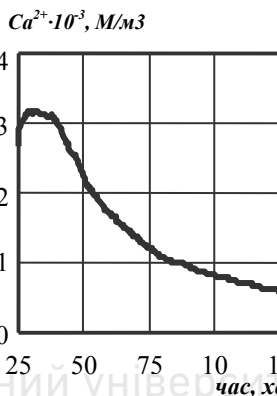


Рис. 3.3. Кінетична крива активності  $Ca^{2+}$

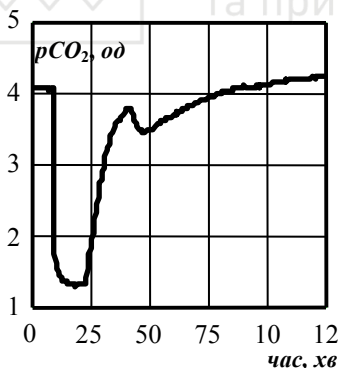


Рис. 3.4. Залежність показника активності  $CO_2$  впродовж дослідів

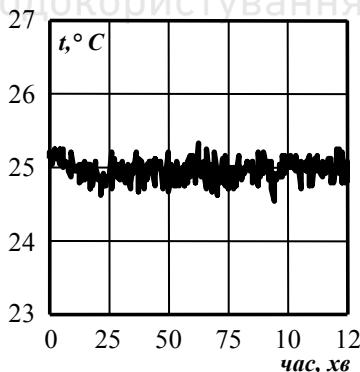


Рис. 3.5. Залежність температури в комірці впродовж дослідів

Досліджувались розчини з різними початковими співвідношеннями концентрацій іонів  $HCO_3^-$  і  $Ca^{2+}$ . Концентрація  $(HCO_3^-)_0$  змінювалась у межах  $5 \cdot 10^{-3} \dots 5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3$ , а  $(Ca^{2+})_0 - 10^{-3} \dots 10^{-2} \text{ моль/дм}^3$ , що моделювало широкий діапазон природних вод





гідрокарбонатного класу.

Калібрування  $CO_2$ -давача виконані за методикою, описаною у [109]. Для врахування впливу іонів  $Na^+$  на потенціал кальцієвого електрода, його калібрували дозуючи п'ять порцій розчину  $CaCl_2$  у насичений  $CO_2$  розчин  $NaHCO_3$ .

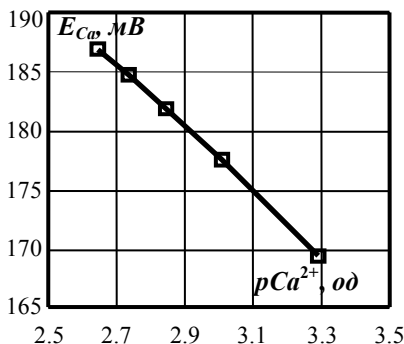


Рис. 3.6. Розрахунок калібрувальних параметрів кальцієвого електрода у присутності іонів  $Na^+$

Розраховували активності іонів  $Ca^{2+}$  – рис. 3.3, які використовувались у подальшому. Всі процедури первинної обробки даних, включно з температурною корекцією, усереднювалися в автоматичному режимі.

### 3.2. Аналіз кінетичних рівнянь

У даному підрозділі проаналізуємо відповідність найбільш відомих феноменологічних кінетичних рівнянь дослідним даним, які описують на думку їх авторів процес кристалізації  $CaCO_3$ . Це допоможе встановити хімічну реакцію, що в умовах дослідів відповідальна за кристалізацію.

Досліджувались наступні кінетичні рівняння для швидкості зміни концентрації (активності)  $Ca^{2+}$ :

$$\frac{d[Ca^{2+}]}{dt} = -a_1 \cdot [Ca^{2+}]^2, \quad (3.1)$$

вперше використане в роботі [159] для опису кінетики кристалізації  $CaCO_3$  на ансамблі внесених ззовні зародків, а пізніше в [20; 46; 86];

$$\frac{d[Ca^{2+}]}{dt} = -a_2 \cdot [Ca^{2+}] \cdot [HCO_3^-]^2, \quad (3.2)$$

яке відповідає стехіометричній формі найбільш відомого запису реакції кристалізації  $CaCO_3$  з гідрокарбонатних розчинів у вигляді:



У роботі [169] запропоноване таке рівняння кінетики кристалізації:

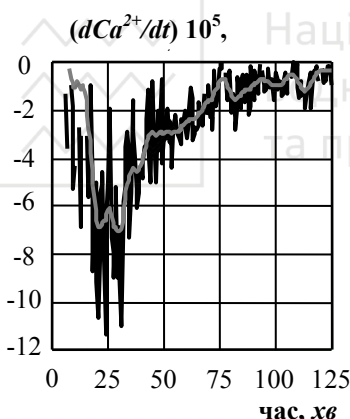
$$\frac{d[Ca^{2+}]}{dt} = -a_3 \cdot [Ca^{2+}] \cdot [HCO_3^-], \quad (3.3)$$

а в роботі [166]

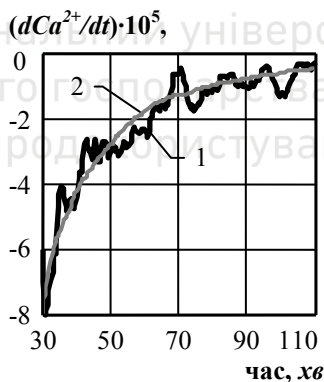
$$\frac{d[Ca^{2+}]}{dt} = -a_4 \cdot ([Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] - L_7)^n, \quad (3.4)$$

де  $L_7$  – добуток розчинності  $CaCO_3$ ;  $n$  – число, яке згідно з літературними даними повинно бути у межах від 1 до 2.

На підставі експериментальних кінетичних кривих для  $Ca^{2+}(t)$  (рис. 3.3), розраховувались похідні, які усереднювались для усунення шуму (рис. 3.7), і результат порівнювався з правими частинами згаданих рівнянь. Активності гідрокарбонатних ( $HCO_3^-$ ) та карбонатних ( $CO_3^{2-}$ ) іонів визначали за рівноважними співвідношеннями, використовуючи експериментальні значення  $pH$  та  $pCO_2$ . Оцінки кінетичних констант робились методом лінійної регресії.



**Рис. 3.7.** Процедура усунення шуму (усереднення) при розрахунку похідних



**Рис. 3.8.** Залежність  $dCa^{2+}/dt$  від часу, крива 1, що визначена з експериментальної кривої рис. 3.7, а також похідної, розрахованої за рівнянням (3.1), крива 2

Як видно з рис. 3.8-3.10 для кожного з модельних кінетичних рівнянь (3.1)-(3.3) можна підібрати кінетичні константи, які досить добре описують зміну  $Ca^{2+}(t)$  впродовж експерименту. Винятком є рівняння (3.4) розрахунки за яким найгірше корелюють з дослідними величинами при різних значеннях показника степеня  $n$  і яке на цій підставі було в умовах дослідів виключене з подальшого аналізу.



Оскільки задовільне співпадання  $dCa^{2+}/dt$  з похідними, що розраховані за кінетичними рівняннями (3.1)-(3.3) не дає відповіді про дійсний механізм процесу кристалізації  $CaCO_3$  з гідрокарбонатних розчинів, то критерієм відбору кінетичного рівняння було вибрано

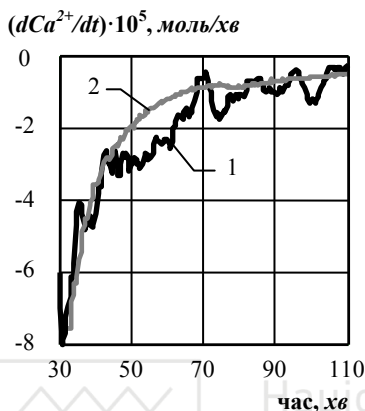


Рис. 3.9. Залежність  $dCa^{2+}/dt$  від часу, крива 1, яка визначена з експериментальної кривої рис. 3.3, а також похідної, що розрахована з кінетичного рівняння (3.2), крива 2

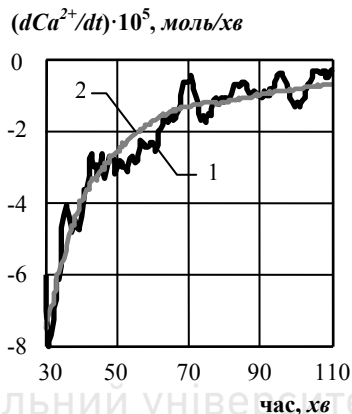


Рис. 3.10. Залежність  $dCa^{2+}/dt$  від часу, крива 1, яка визначена з експериментальної кривої рис. 3.3, а також похідної, що розрахована з кінетичного рівняння (3.3), крива 2

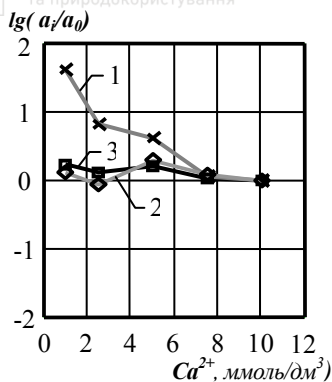
принцип мінімальної зміни кінетичної константи  $a$  в якомога ширшому діапазоні зміни концентрацій  $(HCO_3^-)_0$  і  $(Ca^{2+})_0$ .

З цією метою були виконані експерименти з різними співвідношенням  $(HCO_3^-)_0$  і  $(Ca^{2+})_0$ . У цих дослідях визначались кінетичні константи  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  для кожного з кінетичних рівнянь (3.1)-(3.3), відповідно.

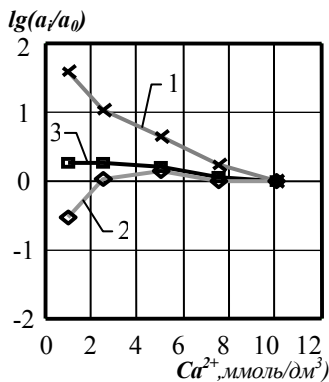
Кінетичні константи знаходили методом лінійної регресії і аналізували величини  $\lg(a_i/a_0)$ , де  $a_0$  – деяке фіксоване значення кінетичної константи,  $a_i$  – кінетична константа для  $i$ -го дослід.

На рис. 3.11-3.14 показані результати чотирьох серій дослідів, у кожній із яких робилась “розгортка” по концентрації іонів  $Ca^{2+}$  при незмінній концентрації іонів  $HCO_3^-$ .

Як впливає з графіків, для даних серій дослідів, умові мінімізації зміни кінетичної константи не відповідає кінетичне рівняння (3.1). Щоб визначити, яке з кінетичних рівнянь (3.2) та (3.3) краще описує які процеси кристалізації  $CaCO_3$ , було вирішено провести ще додаткові чотири серії дослідів, у кожній з яких робилась



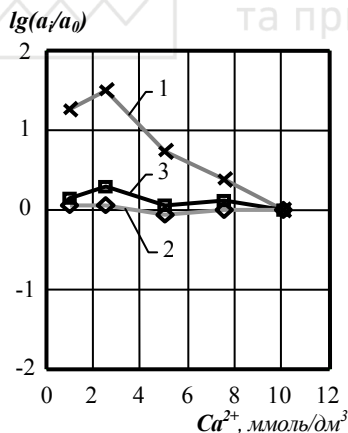
**Рис. 3.11.** Залежність  $\lg(a/a_0)$  при  $\text{HCO}_3^- = 50 \text{ ммоль/дм}^3$  і розгортці концентрацій  $\text{Ca}^{2+}$  у діапазоні  $1 \dots 10 \text{ ммоль/дм}^3$



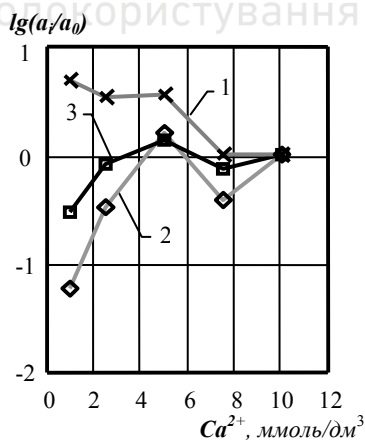
**Рис. 3.12.** Залежність  $\lg(a/a_0)$  при  $\text{HCO}_3^- = 25 \text{ ммоль/дм}^3$  і розгортці концентрацій  $\text{Ca}^{2+}$  у діапазоні  $1 \dots 10 \text{ ммоль/дм}^3$

“розгортка” по концентрації іонів  $\text{HCO}_3^-$  при незмінній концентрації іонів  $\text{Ca}^{2+}$ .

Результати показані на рис. 3.15-3.18. З аналізу цих рисунків, можна зробити висновок, що умові мінімальної зміни кінетичної



**Рис. 3.13.** Залежність  $\lg(a/a_0)$  при  $\text{HCO}_3^- = 10 \text{ ммоль/дм}^3$  і розгортці концентрацій  $\text{Ca}^{2+}$  у діапазоні  $1 \dots 10 \text{ ммоль/дм}^3$

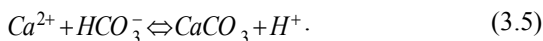


**Рис. 3.14.** Залежність  $\lg(a/a_0)$  при  $\text{HCO}_3^- = 5 \text{ ммоль/дм}^3$  і розгортці концентрацій  $\text{Ca}^{2+}$  у діапазоні  $1 \dots 10 \text{ ммоль/дм}^3$



константи при широкому діапазоні концентрацій реагуючих речовин, з рівнянь, що розглядалися, задовільняє лише кінетичне рівняння (3.3).

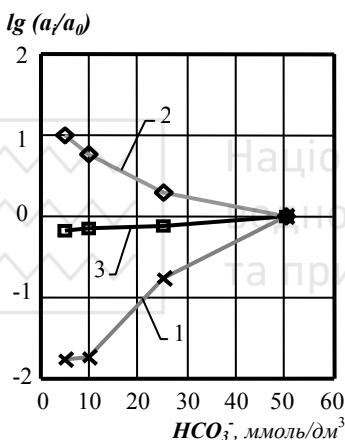
Це рівняння відповідає реакції



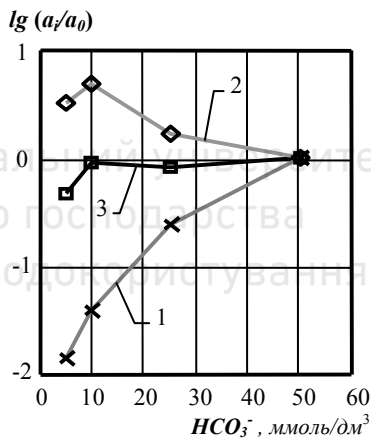
Реакції (3.5) відповідає кінетичне рівняння для концентрації іонів  $Ca^{2+}$

$$\frac{dCa^{2+}}{dt} = a_5 \cdot \left[ \frac{Dp}{K_2} \cdot H^+ - Ca^{2+} \cdot HCO_3^- \right] = a_5 \cdot HCO_3^- \cdot [Ca_e^{2+} - Ca^{2+}], \quad (3.6)$$

де  $K_2$  – концентраційна константа рівноваги другого ступеня дисоціації вугільної кислоти;  $Ca_e^{2+}$  – термодинамічно рівноважна концентрація іонів кальцію;  $Dp$  – термодинамічний добуток розчинності  $CaCO_3$ ;  $a_5$  – кінетична константа.



**Рис. 3.15.** Залежність  $lg(a_i/a_0)$  при  $Ca^{2+} = 10$  ммоль/дм<sup>3</sup> і розгортці концентрацій  $HCO_3^-$  у діапазоні 5...50 ммоль/дм<sup>3</sup>

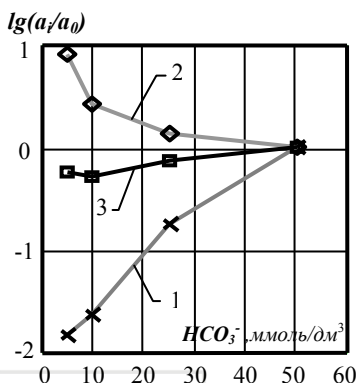


**Рис. 3.16.** Залежність  $lg(a_i/a_0)$  при  $Ca^{2+} = 7,5$  ммоль/дм<sup>3</sup> і розгортці концентрацій  $HCO_3^-$  у діапазоні 5...50 ммоль/дм<sup>3</sup>

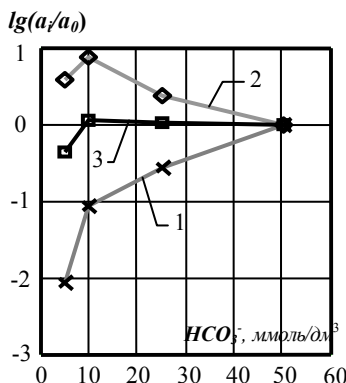
За таких умов оцінимо перший доданок (3.6), в умовах експерименту ( $t = 25^\circ C$ ) відношення  $L/K_2 \approx 10^2$ ,  $\min(HCO_3^- \cdot Ca^{2+}) = 5 \cdot 10^{-6}$ ,  $\max(H^+) = 3,2 \cdot 10^{-8}$  для вимірів в околі 60 хв і  $H^+ = 6,3 \cdot 10^{-9}$  для проміжків часу більших 100 хв. З цих оцінок випливає, що рівняння (3.3) тим точніше описує експериментальні дані, чим більше  $pH$  води в комірці. В загальному випадку в (3.3) слід враховувати зворотну частину цього кінетичного рівняння. Більше того, можна показати, що між константами  $a_5$  та  $a_3$  з рівняння (3.3) існує співвідношення



$$a_5 = a_3 + \frac{Dp \cdot (H^+)^2}{K_1 \cdot K_2 \cdot CO_2 \cdot Ca^{2+}}, \quad (3.7)$$



**Рис. 3.17.** Залежність  $lg(a/a_0)$  при  $Ca^{2+} = 5$  ммоль/дм<sup>3</sup> і розгортці концентрацій  $HCO_3^-$  у діапазоні 5...50 ммоль/дм<sup>3</sup>



**Рис. 3.18.** Залежність  $lg(a/a_0)$  при  $Ca^{2+} = 2,5$  ммоль/дм<sup>3</sup> і розгортці концентрацій  $HCO_3^-$  у діапазоні 5...50 ммоль/дм<sup>3</sup>

де  $K_1$  – концентраційна константа рівноваги першого ступеня дисоціації вугільної кислоти.

Тобто істинна кінетична константа більша, ніж знайдена в даних дослідів.

На закінчення зауважимо, що реакція (3.5) є лише одним з можливих каналів зміни концентрації іонів кальцію. Справді, якщо проаналізувати криву  $Ca^{2+}(t)$  рис. 3.3, то побачимо, що концентрація кальцію спочатку зростає, а лише після  $t > 35$  хв починає зменшуватися. Це означає, що для повного опису кінетики концентрації іонів  $Ca^{2+}$  необхідно враховувати інші канали реакцій, зокрема розпад іонів  $CaHCO_3^+$  так, як це було зроблено в [63].

Тобто, розглянутий тут канал реакції є найсуттєвішим на заключному етапі кристалізації, та при  $pH < 9$ ). За інших обставин необхідний більш загальний підхід.

### 3.3. Аналіз температурної залежності кінетичної константи

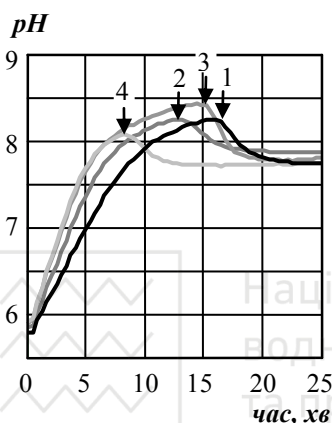
Важливо знати залежність константи реакції (3.3) від температури. Така залежність у деякому інтервалі температур представляється арреніусівський множителем і має вигляд



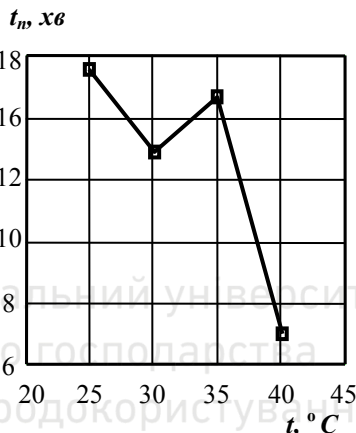
$$a_3(T) = a_3(0) \cdot e^{-\frac{\Delta E}{RT}}, \quad (3.8)$$

де  $\Delta E$  – енергія активації відповідного процесу,  $R$  – універсальна газова стала.

Щоб визначити енергію активації реакції (3.8), були виконані досліди щодо визначення залежності кінетичної константи реакції  $a_3$ , від температури. Досліди виконувались при початкових концентраціях



**Рис. 3.19.** Залежність  $pH$  від часу дегазації для температур  $t = 25, 30, 35$  та  $40^\circ C$ , криві 1-4, відповідно. Момент перегину кривих відповідає початку масової кристалізації  $CaCO_3$



**Рис. 3.20.** Залежність часу початку кристалізації від температури

гідрокарбонатних іонів та іонів кальцію  $10$  і  $5$  моль/дм<sup>3</sup> відповідно, при температурах  $25, 30, 35, 40^\circ C$ . Результати температурних досліджень представлені на рис. 3.19-3.22.

На рис. 3.19 показана залежність  $pH$  від часу продувки розчину повітрям. Чітко помітний початок кристалізації, який виявляється у зменшенні  $pH$  внаслідок виділення  $CO_2$  в процесі кристалізації. Загалом, з ростом температури, час початку кристалізації зменшується.

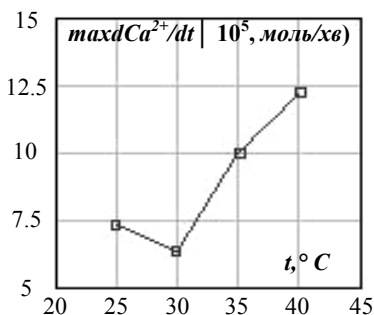
Проте, важко сказати, чи температура прискорює ріст зародків, стимулює прискорення (сповільнення) їх утворення (при менших перенасиченнях) та чи обидва процеси діють симбатно. На одночасну дію декількох факторів вказує неоднорідна залежність часу початку кристалізації, яка показана на рис. 3.20. Бачимо, що на ділянці зміни температури від  $25$  до  $35^\circ C$ , цей час зменшується, а пізніше дещо

зростає. Така поведінка може вказувати на протилежно діючі температурні фактори. З однієї сторони, на початковому етапі збільшення температури пришвидшує ріст зародків, але в подальшому воно потребує більшого перенасичення (продовження часу дегазації) поки перенасичення не буде достатнім, щоб протидіяти деструктивній дії температури щодо формування зародків, і лише при достатньому перенасиченні знову основним стає фактор прискорення росту завдяки збільшенню швидкості дифузійного транспорту матеріалу до зародка.

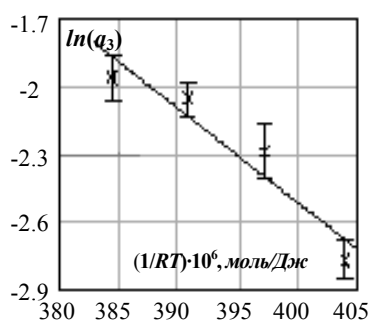


**Рис. 3.21.** Залежність швидкості зміни активності  $Ca^{2+}$  від часу дегазації. Криві 1-4 відповідають температурам 25, 30, 35 та 40° C

Крім залежності часу початку кристалізації нами досліджувалась величина максимальної швидкості зміни концентрації



**Рис. 3.22.** Залежність абсолютної величини максимуму швидкості витрати  $Ca^{2+}$  від температури



**Рис. 3.23.** Температурна залежність кінетичної константи  $a_3$  в ареніусівських координатах





$\text{Ca}^{2+}$  у розчині. Ця величина визначається швидкістю росту зародків та їх кількістю. Якщо зі збільшенням температури кількість зародків зменшилася, то повинно спостерігатися і зменшення максимальної швидкості зміни концентрації  $\text{CaCO}_3$ . Саме така поведінка спостерігалась у дослідженнях (рис. 3.21, 3.22).

Це можна вважати підтвердженням гіпотези, що **збільшення температури вимагає росту перенасичення**. Проте, існує ще один фактор, який ми поки що не брали до уваги – зі збільшенням температури прискорюється розпад бікарбонатних іонів з утворенням карбонатів, а це може навпаки стимулювати утворення зародків твердої фази внаслідок ефективного збільшення перенасичення. Таким чином, температурні ефекти далеко неоднозначні і вимагають додаткових досліджень.

З рис. 3.23 видно, що температурна залежність константи швидкості реакції може вважатися арреніусівською з енергією активації, що рівна  $E_a = (44 \pm 8) \text{ кДж/моль}$ . Визначена нами величина близька до, отриманої іншими авторами [167]. Кінетичні константи  $a_3$ , рівняння (3.3), що відповідають рис. 3.23, для різних температур наведені в табл. 3.1.

Таблиця 3.1

Значення  $a_3$ , залежно від температури

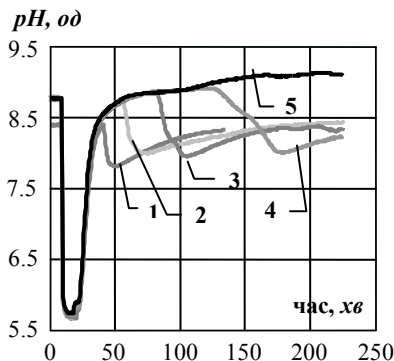
$t, ^\circ \text{C}$	25	30	35	40
$a \cdot 10^2, \text{дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$	6,0	10,1	12,8	14,2
$\pm(\Delta a_3/a_3) \cdot 100\%$	20	18	14	15

#### 3.4. Дослідження впливу ОЕДФК на кристалізацію $\text{CaCO}_3$

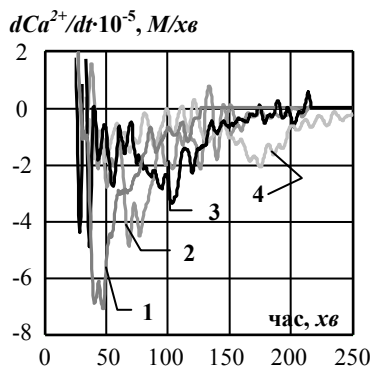
Досліди виконували аналогічно методиці, вказаній у п. 3.3 з тією різницею, що після п'ятого (останнього) дозування калібрувального розчину  $\text{CaCl}_2$  дозували розчин ОЕДФК. Використовувалось ОЕДФК з такими концентраціями: 0,1, 0,2, 0,3 та 0,4  $\text{мг/дм}^3$ . Для досліджень взяли розчин з концентраціями:  $\text{HCO}_3^- - 10^2 \text{ моль/дм}^3$ , та  $\text{Ca}^{2+} - 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$ . Результати досліджень кінетики кристалізації  $\text{CaCO}_3$  з додаванням ОЕДФК представлені на рис. 3.24 та 3.25. Бачимо, що зі збільшенням концентрації ОЕДФК у розчині час початку масової кристалізації збільшується, (рис. 3.24, 3.25 та табл. 3.2), при цьому інтенсивність процесу, який можна характеризувати максимальною швидкістю витрати іонів кальцію  $\max[d\text{Ca}^{2+}/dt]$ , (рис. 3.26 та табл. 3.2), зменшується, що співпадає з результатами [38]. Зміна цих величин має монотонний характер без особливостей, які спостерігались при температурних дослідженнях. Як



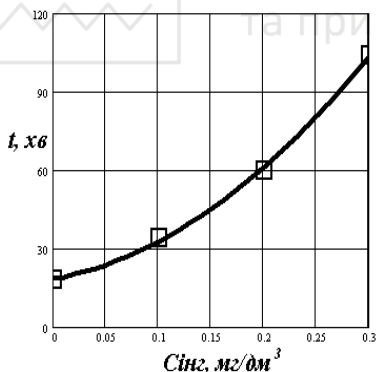
видно з рис. 3.24-3.27 ефект інгібуючої дії фіксується вже при



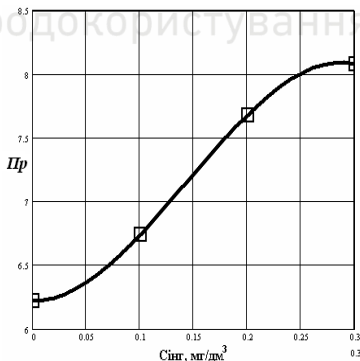
**Рис. 3.24.** Кінетика кристалізації  $\text{CaCO}_3$  при різних концентраціях ОЕДФК у розчині. Криві 2-5 відповідають концентраціям 0,1; 0,2; 0,3 та 0,4  $\text{мг/дм}^3$ . Крива 1 – без добавок ОЕДФК



**Рис. 3.25.** Залежність швидкості витрати концентрації  $\text{Ca}^{2+}$  при різних концентраціях ОЕДФК у розчині. Криві 2-4 відповідають концентраціям 0,1; 0,2; 0,3  $\text{мг/дм}^3$ . Крива 1 – без добавок



**Рис. 3.26.** Залежність тривалості індукційного періоду від концентрації інгібітора



**Рис. 3.27.** Залежність перенасичення  $\text{Pr}_{\text{CaCO}_3}$  від концентрації інгібітора

концентрації 0,1  $\text{мг/дм}^3$ , що відповідає масовому співвідношенню  $\text{Ca}^{2+}$  та ОЕДФК 2000:1 і молярному 10000:1.

Зауважимо, що відповідно до [38] масове співвідношення, при якому фіксується ефект становить 1000:1 і молярне співвідношення



5000:1. Отже, **наші дослідження мають вищу чутливість і, відповідно, нами зафіксовано більші масові та молярні співвідношення при яких починає проявлятися ефект інгібування ОЕДФК.** Незначне збільшення перенасичення карбонату кальцію з ростом концентрації ОЕДФК можна пояснити збільшенням його добутку розчинності (рис. 3.27).

**Таблиця 3.2**

Початок масової кристалізації ( $t_{поч}$ ) та максимальної величини похідної  $\max[dCa^{2+}/dt]$  залежно від концентрації ОЕДФК

Концентрація ОЕДФК, мг/дм <sup>3</sup>	0,0	0,1	0,2	0,3
$t_{поч}$ , хв	18	34	60	104
$\max[dCa^{2+}/dt]$ , моль/хв $\cdot 10^{-5}$	7,8	5,3	3,8	2,3

Це вказує на те, що інгібітор збільшує поверхневу енергію КЗ та їх критичний розмір, що в свою чергу передбачає збільшення концентрацій іонів кальцію та карбонатів, необхідних для початку утворення КЗ.

### **3.5. Визначення ефективності (діючої сили) інгібіторів рН-скануванням**

Дослідження ефективності дії інгібіторів базується на двох складових:

1) ініціювання кристалізації малорозчинних компонентів [28; 82; 126; 151; 155; 157; 173];

2) індикація дії інгібітора [15; 19; 21; 28; 75; 77; 82; 86; 115; 119; 125; 151; 153; 155; 157; 173].

В цьому методі кристалізація  $CaCO_3$  ініціюється дозуванням лугу ( $NaOH$ ) у досліджуваний розчин. При дозуванні неперервно змінюється  $pH$ , почергово утворюються кристалізаційні сполуки певного хімічного складу і добутку розчинності. Здійснюється контроль фізико-хімічних параметрів, які є функціями  $pH$  і часу. Диференціальні форми цих залежностей можна назвати **кристалограмами**. В цьому і полягає суть методу  $pH$ -сканування.

#### **Експериментальна частина**

Завдання досліджень полягало у визначення добре відтворюваного, чутливого параметра, який з мінімальною похибкою фіксував би дію інгібітора. Вимірювались параметри:

- показник активності іонів кальцію ( $pCa^{2+}$ , од.);
- показник вільної вуглекислоти ( $pCO_2$ , од.);

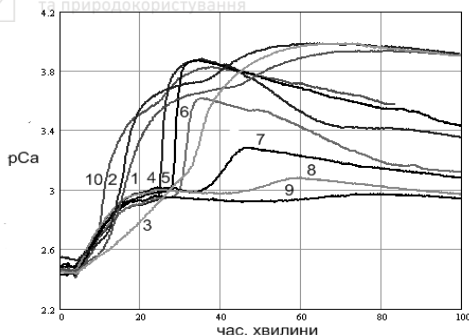


- показник активності іонів водню ( $pH$ , од.);
- окисно-відновний потенціал ( $Eh$ , мВ);
- розчинений кисень ( $O_2$ , мг/дм<sup>3</sup>);
- електропровідність ( $S$ , мкСм/см);
- температура ( $t$ , °C).

Дослідження виконувались на БААВС. Його схема показана на рис. 2.1. Використовувалася вода Рівненського міськводоканалу, дані якості води подані в табл. 3.3. Вода знаходилася у термостатованій комірці з датчиками. Термостатом забезпечувалася температура  $(25 \pm 0.05)^\circ C$  і після цього в комірку дозувався інгібітор. Перистальтичним насосом, неперервно протягом усього дослідження з постійною швидкістю, дозували розчин  $NaOH$  з відповідної ємкості. Швидкість дозування і концентрація  $NaOH$  підбирались з умови найбільшої інформативності і оптимальності проведення експерименту. Протягом усього дослідження, розчин перемішувався відцентровим насосом. Досліди виконували для концентрацій  $ОЕДФК$ : 0,0; 0,25; 0,50; 0,75; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 мг/дм<sup>3</sup>. В результаті отримали кінетичні залежності шести фізико-хімічних параметрів, які вимірювались одночасно на БААВС (рис. 3.29-3.34). На кожному з вказаних графіків зображені кінетичні криві, які відповідають різним концентраціям  $ОЕДФК$ : 1 – 0,25; 2 – 0,50; 3 – 0,75; 4 – 1,0; 5 – 2,0; 6 – 4,0; 7 – 6,0; 8 – 8,0; 9 – 10,0; 10 – 0,0 мг/дм<sup>3</sup>.

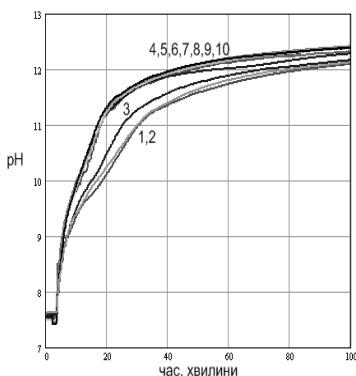
**Таблиця 3.3**  
Фізико-хімічні параметри води Рівненського міськводоканалу

№ з/п	Назва параметра	Значення параметра
1	Кальцій, мг-екв/дм <sup>3</sup>	4,15
2	Магній, мг-екв/дм <sup>3</sup>	5,75
3	Загальна лужність, мг-екв/дм <sup>3</sup>	6,7
4	Хлориди, мг/дм <sup>3</sup>	11,1
5	$pH$ , од.	7,73
6	$pCO_2$ , од.	3,5
7	Кисень, мг/дм <sup>3</sup>	7,4
8	Електропровідність, мкСм/см	470
9	$ОЕДФК$ , мг/дм <sup>3</sup>	0,0

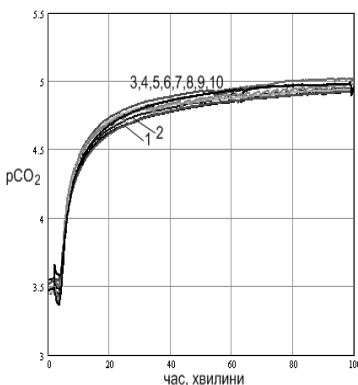


**Рис. 3.29.** Кінетичні криві показника іонів кальцію  $pCa$

система переходить у фазу стаціонарної кристалізації, коли кількість утвореної твердої фази лінійно залежить від кількості дозованого реагенту (NaOH). При дозуванні лугу  $pH$  системи неперервно зростає (рис. 3.30) з різною швидкістю, яка дещо зменшується на ділянці спонтанної кристалізації з подальшим виходом на полицю на ділянці лінійної кристалізації. З підвищенням  $pH$ , за рахунок утворення  $HCO_3^-$  збільшується  $pCO_2$  системи (рис. 3.31); далі в області стаціонарної кристалізації швидкість росту  $pCO_2$  зменшується.



**Рис. 3.30.** Кінетичні криві показника іонів водню  $pH$

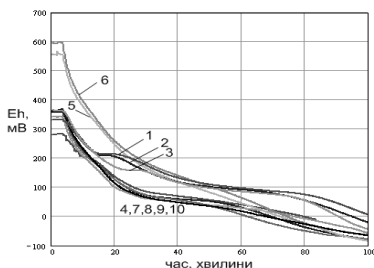


**Рис. 3.31.** Кінетичні криві  $pCO_2$  діоксиду вуглецю

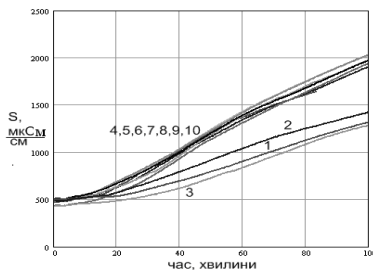
Як видно з рис. 3.29, активність іонів кальцію зменшується впродовж перших 10...20 хвилин завдяки утворенню і росту зародків кристалізації. Далі, більш інтенсивне зменшення  $Ca^{2+}$  відповідає руйнуванню перенасиченого розчину і масовому утворенню твердої фази. Після спаду перенасичення



Окисно-відновний потенціал ( $Eh$ ) зменшується із збільшенням лужності системи з інтенсивним сповільненням в області спонтанної кристалізації і подальшим сповільненням в області стаціонарної кристалізації (рис. 3.32).



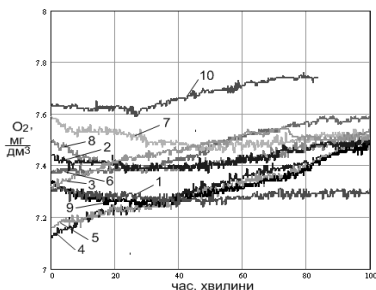
**Рис. 3.32.** Кінетичні криві окисно-відновного потенціалу  $Eh$ .



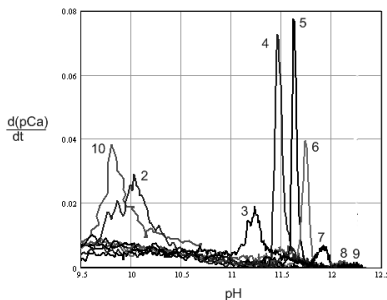
**Рис. 3.33.** Кінетичні криві електропровідності  $S$

На рис. 3.32 видно розділення кінетичних кривих які відповідають двом діапазнам концентрацій ОЕДФК:  $0,25 \dots 0,75 \text{ мг/дм}^3$  та  $1,0 \dots 10,0 \text{ мг/дм}^3$ . Електропровідність розчину ( $S$ ) збільшується протягом досліді (рис. 3.33). Збільшення електропровідності пов'язане з дозуванням у розчин електроліту. На рис. 3.33, як і на рис. 3.32, також видно розділення кінетичних кривих на дві смуги, які відповідають двом діапазнам концентрацій інгібітора:  $0,25 \dots 0,75 \text{ мг/дм}^3$  та  $1,0 \dots 10,0 \text{ мг/дм}^3$ .

В діапазоні  $0,25 \dots 0,75 \text{ мг/дм}^3$  кристалізація відбувається більш інтенсивно, ніж при концентраціях  $1,0 \dots 10,0 \text{ мг/дм}^3$ , це значить, що



**Рис. 3.34.** Кінетичні криві кисню  $O_2$



**Рис. 3.35.** Залежність похідної  $pCa$  від  $pH$



швидкість переходу іонів у тверду фазу більша, і тому електропровідність для діапазону менших концентрацій *ОЕДФК* зростає з меншою швидкістю. Отже, швидкість зміни електропровідності у цих дослідях протилежна до інтенсивності кристалізації.

Зауважимо, що кисень (рис. 3.34) виявився не чутливим, щодо вмісту *ОЕДФК* і тому виключений зподальшого аналізу.

Таким чином, кінетичні криві кальцію (рис. 3.29), *pH* (рис. 3.30), окисно-відновного потенціалу (рис. 3.32) і електропровідності (рис. 3.33) показують чітке розділення на дві групи, що відповідають більшим і меншим концентраціям *ОЕДФК* з межевою концентрацією  $0,75 \text{ мг/дм}^3$ .

За характером кривих *pCa*, *pH* та електропровідності видно, що при перевищенні концентрації *ОЕДФК*  $0,75 \text{ мг/дм}^3$  швидкість кристалізації *CaCO<sub>3</sub>* різко зростає.

#### **Аналіз кінетичних кривих**

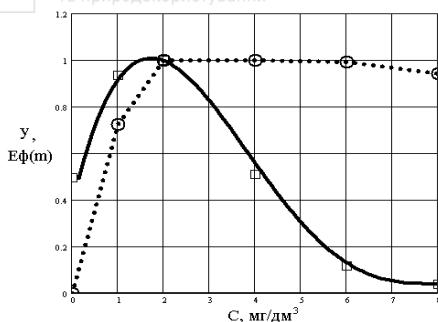
Розглядалися похідні по часу кінетичних кривих для вибраних параметрів, тобто для *pCa*, *pH*, *pCO<sub>2</sub>*, *Eh* та електропровідності. Аналіз похідних по *pCa* (рис. 3.35) показує, що їх піки зі збільшенням концентрації *ОЕДФК* зміщуються в сторону більших *pH*, причому таке зміщення є монотонним, але не пропорційним.

При переході концентрацій *ОЕДФК* від 0,5 до  $0,75 \text{ мг/дм}^3$  спостерігається стрибок максимуму похідної  $dpCa/dt$  залежно від *pH* більш ніж на дві одиниці. Залежність величин максимумів похідних від *pH* не є монотонною (рис. 3.35) і є найбільшою при концентрації *ОЕДФК*  $2,0 \text{ мг/дм}^3$ .

При паралельному дослідженні інгібуючої дії *ОЕДФК* на тій же воді гравіметричним методом оптимальна концентрація (збільшення якої не приводило до збільшення інгібуючої дії) відповідала такому ж значенню, тобто  $2,0 \text{ мг/дм}^3$  (рис. 3.36). Цей факт вказує на те, що аналіз максимумів похідних *pCa* при *pH*-скануванні може бути використаний як метод визначення оптимальних концентрацій інгібіторів відкладень. Для цього тут пропонується використовувати функцію

$$y(t) = \frac{\left( \frac{dpCa}{dt} \right)_{max}}{\left[ \left( \frac{dpCa}{dt} \right)_{max} \right]_{max}} \quad (3.9)$$

тобто відношення максимального значення похідної почасу від *pCa* до найбільшої цієї величини в даних дослідях.

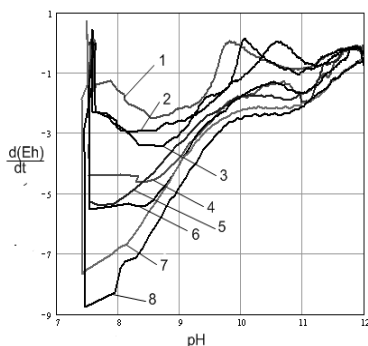


**Рис. 3.36.** Залежність  $y(t)$ , див. (3.9) від концентрації ОЕДФК для методу рН-сканування – неперервна крива) та для гравіметричного методу ( $E_\phi(m)$  – пунктирна крива)

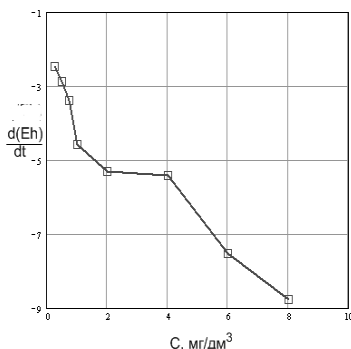
ною, що пояснює вузькість піків похідної  $pCa$  при кристалізації.

Зменшення  $y(t)$  на рис. 3.36 при збільшенні концентрації інгібітора відображає насичення дії ОЕДФК при її концентрації в умовах дослідів більшій за  $2 \text{ мг/дм}^3$ . Така інтерпретація поведінки цієї функції узгоджується з даними гравіметричних досліджень.

Аналіз похідних окисно-відновного потенціалу (рис. 3.37, 3.38)



**Рис. 3.37.** Залежність  $dEh/dt$  від  $pH$



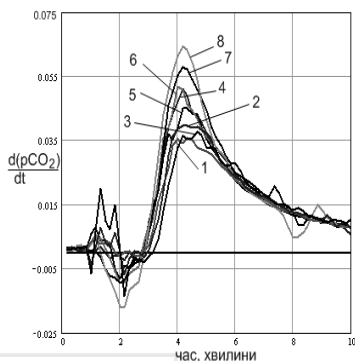
**Рис. 3.38.** Залежність максимального значення  $dEh/dt$  від концентрації ОЕДФК

показав зв'язок їх максимумів із концентрацією ОЕДФК. З рис. 3.38 поряд з основною тенденцією пониження швидкості зміни  $Eh$  маємо

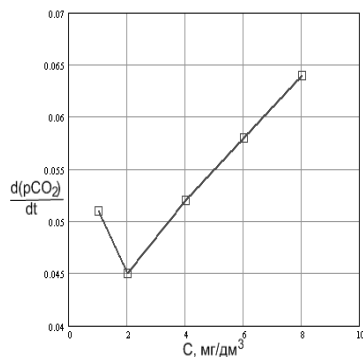




вихід максимуму похідної на полицю для концентрацій *ОЕДФК* 2,0-4,0 мг/дм<sup>3</sup>. Сповільнення зміни *Eh* починається з концентрації *ОЕДФК*  $C_i = 2 \text{ мг/дм}^3$ , яка є оптимальною щодо сили інгібування кристалізації  $\text{CaCO}_3$  в наших умовах. Цей факт теж можна використати для визначення оптимальних концентрацій інгібіторів.

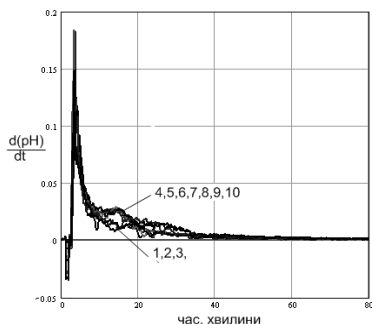


**Рис. 3.39.** Залежність похідної  $p\text{CO}_2$  від часу

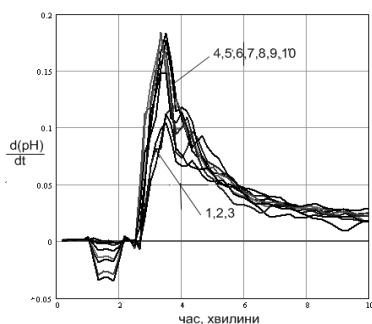


**Рис. 3.40.** Залежність максимальної величини  $dp\text{CO}_2/dt$  від концентрації *ОЕДФК*

Аналіз похідної  $p\text{CO}_2$  (рис. 3.39 і 3.40) показує її збільшення із збільшенням концентрації *ОЕДФК*, і ця монотонність теж починається з концентрації інгібітора 2,0 мг/дм<sup>3</sup>.



**Рис. 3.41.** Залежність похідної  $pH$  від часу в інтервалі 0...80 хв

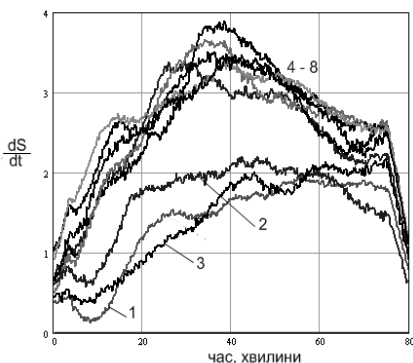


**Рис. 3.42.** Залежність похідної  $pH$  від часу в інтервалі 0...10 хв

Оскільки всі максимуми спостерігаються *до початку масової кристалізації* то можна зробити висновок, що *ОЕДФК* блокує центри



росту зародків, які мають докритичні розміри. Така гіпотеза також підтверджується кінетикою показника іонів водню та його похідною від часу (рис. 3.41, 3.42), а також похідною електропровідності від часу (рис. 3.43). З рис. 3.42 та 3.43 бачимо



**Рис. 3.43.** Залежність похідної від електропровідності по часу

розділення похідних на дві групи, з межевою концентрацією ОЕДФК  $0,75 \text{ мг/дм}^3$  і з загальною тенденцією до збільшення швидкості зміни  $pH$  та електропровідності зі збільшенням концентрації ОЕДФК. Причому, таке розділення спостерігається не тільки в межах перших чотирьох хвилин (рис. 3.42) а й впродовж усього досліджу

### Висновки

Вище розглядалися залежності  $pCa$ ,  $pCO_2$ ,  $pH$  та  $Eh$  та їх похідних по часу від добавок лугу (зміна  $pH$ ) при різних значеннях концентрацій ОЕДФК. Показано, що поведінка цих величин та їх похідних чутлива до концентрації інгібітора. Отже особливості поведінки цих параметрів при зміні  $pH$  системи для різних концентрацій інгібіторів можна використовувати як індикатор ефективності інгібітора. **Сам же метод ми пропонуємо називати  $pH$  скануванням.**

### Визначення інгібітора з найбільшою діючою силою

Для визначення найефективнішого інгібітора ми використали метод  $pH$ -сканування, з допомогою якого дослідили шість реагентів: Puretech (Pt) Pt-48, Pt-48a, Pt-48b, Pt-48c, Sequion 10H60 і ОЕДФК. Раніше було встановлено, що при  $pH$ -скануванні найінформативнішим фізико-хімічним параметром щодо кристалізації карбонату кальцію є показник іонів кальцію ( $pCa$ ), тому ми і досліджували кінетику витрати іонів кальцію в процесі кристалізації  $CaCO_3$ . Кристалізація  $CaCO_3$  стимулювалась шляхом дозування  $0,1 \text{ н.}$  розчину  $NaOH$  за описаною схемою. Для дослідження використовувались інгібітори з концентраціями:  $1,0$ ;  $2,0$  і  $5,0 \text{ мг/дм}^3$ . Дія інгібіторів досліджувалась у



модельному розчині, який імітував сольовий склад води оборотної системи Зуївської ТЕС (табл. 3.3).

Таблиця 3.3

Фізико-хімічні параметри модельного розчину

$Ca^{2+}$ , мг- екв/дм <sup>3</sup>	$Mg^{2+}$ , мг- екв/дм <sup>3</sup>	$HCO_3^-$ , мг- екв/дм <sup>3</sup>	$CO_3^{2-}$ , мг- екв/дм <sup>3</sup>	$Cl^-$ , мг/дм <sup>3</sup>	pH, од	$\chi$ , мксм/см	$SO_4^{2-}$ , мг/дм <sup>3</sup>	$Na^+$ , мг/дм <sup>3</sup>
6,0	9,4	5,8	сліди	588,5	7,94	4270	1500	885

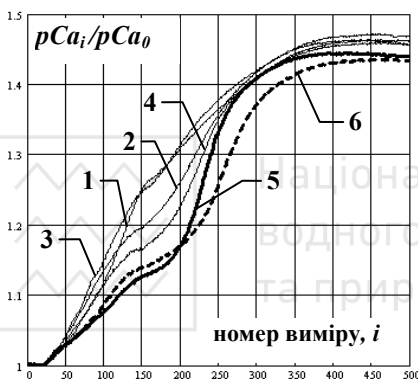


Рис. 3.44. Залежність зміни  $pCa$  при кристалізації  $CaCO_3$  від номера виміру при концентрації інгібітора 1 мг/дм<sup>3</sup>

На рис. 3.44-3.46 показані результати дослідження залежності зміни  $pCa$  при кристалізації  $CaCO_3$  від номера виміру з концентраціями інгібіторів 1, 2 та 5 мг/дм<sup>3</sup>. На рис. 3.44 представлені результати досліджень інгібіторів з концентрацією 1 мг/дм<sup>3</sup>; крива 1 відповідає зміні  $pCa$  при використанні інгібітора *Pt-48*, 2 – *Pt-48a*, 3 – *Pt-48b*, 4 – *Pt-48c*, 5 – *ОЕДФК*, 6 – *Sequion 10H60*.

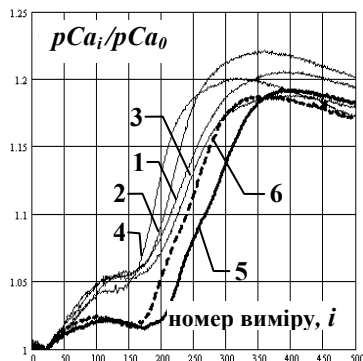
На рис. 3.45 та 3.46 показані результати досліджень інгібіторів з концентраціями 2 і 5 мг/дм<sup>3</sup>, відпо-

відно. Нумерації кривих відповідають тим самим інгібіторам, що і на рис. 3.44.

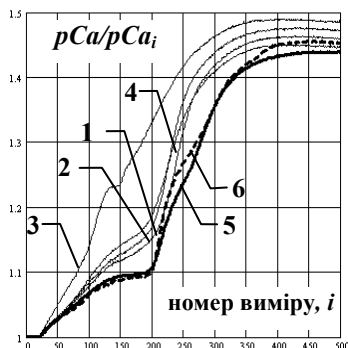
З рис. 3.44-3.46 видно, що кінетичні криві можна розділити на дві ділянки: перша описує утворення і ріст зародків, друга – масову кристалізацію. Крім цього, з цих рисунків видно, що розвиток масової кристалізації (друга ділянка), а отже і всього процесу кристалізації залежить від змін, які відбуваються на першій ділянці кінетичної кривої, тобто від зародження і росту зародків докритичних розмірів. Враховуючи вище сказане, можна зробити висновок, що процеси зародкоутворення і розвитку масової кристалізації, а отже і процес



кристалізації загалом, для досліджуваних концентрацій (1, 2, 5  $\text{мг}/\text{дм}^3$ ), найбільше гальмуються при застосуванні *ОЕДФК* (крива 5, рис. 3.44-3.46) і *Sequion 10H60* (крива 6, рис. 3.44-3.46).



**Рис. 3.45.** Залежність зміни  $pCa$  при кристалізації  $\text{CaCO}_3$  від номера виміру при концентрації інгібітора  $2 \text{ мг}/\text{дм}^3$



**Рис. 3.46.** Залежність зміни  $pCa$  при кристалізації  $\text{CaCO}_3$  від номера виміру при концентрації інгібітора  $5 \text{ мг}/\text{дм}^3$

**На підставі виконаних досліджень діючої сили інгібіторів відкладень з досліджених 6-ти зразків інгібіторів для застосування в ОСО рекомендуємо *ОЕДФК* і *Sequion 10H60*.**

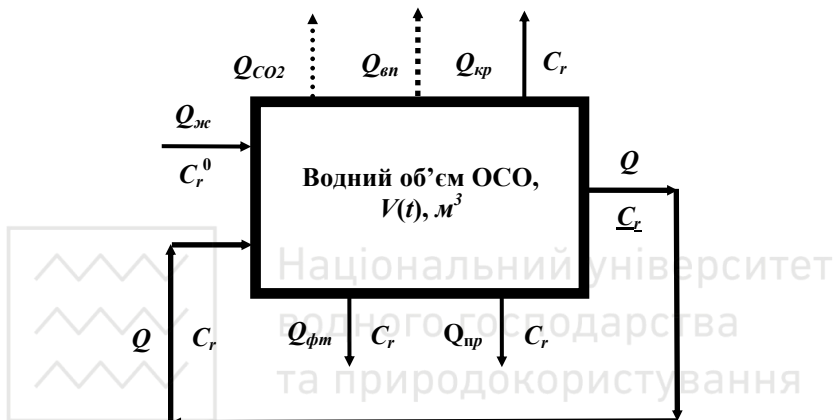


## РОЗДІЛ 4

### МОДЕЛІ ДИНАМІКИ КОМПОНЕНТІВ ОСО З ВРАХУВАННЯМ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ

#### 4.1. Аналіз динаміки розчинних компонентів в ОСО

Розглянемо динаміку розчинних компонентів (трасерів), що не зазнають фізико-хімічних перетворень у воді ОСО, потоки якої показані на рис. 4.1.



**Рис. 4.1.** Схема потоків в охолоджувальній системі оборотного водопостачання.  $Q$  – витрата циркуляційного потоку;  $Q_{ж}$ ,  $Q_{вп}$ ,  $Q_n$ ,  $Q_{кр}$ ,  $Q_{фм}$  – витрати потоків підживлення, випарювання, продувки, краплинного виносу та фільтрації відповідно,  $\text{м}^3/\text{год}$ ;  $Q_{CO_2}$  – потік дегазації  $CO_2$ ,  $\text{моль}/\text{дм}^3$

Інформація про динаміку розчинних компонентів у воді ОСО важлива з декількох причин.

1. Порівняння розрахованих та натурних залежностей від часу концентрацій розчинних компонентів  $Cr(t)$  в оборотній воді та в підживленні  $Cr^0(t)$  дозволяє судити про відповідність режимних параметрів ОСО ( $Q_{ж}(t)$ ,  $Q_{вп}(t)$  і  $V(t)$ ) проектним величинам та оперативно ними керувати.

2. Для часу, більшого від перехідного періоду,  $t > V/(Q_{ж} - Q_{вп})$ , коефіцієнт концентрування (випарення) розчинних компонентів  $k(t)$  для стабілізованих ОСО (режимні параметри яких незмінні), однозначно виражається через динамічний параметр  $\phi_{st}$  [61; 68; 123]



$$k(\infty) = \frac{Cr(\infty)}{Cr^0} = \varphi_{st} = \frac{Q_{жс}}{Q_{жс} - Q_{вип}} \quad (4.1)$$

і дозволяє за допомогою даних хіміко-аналітичного контролю стежити за водним режимом та балансом ОСО. Проте, для динамічної ОСО такого зв'язку немає і використання співвідношень, чинних для стабілізованої ОСО, веде до неконтрольованих похибок в розрахунках.

3. Знаючи коефіцієнт концентрування розчинних компонентів та вимірюючи поточну концентрацію малорозчинних компонентів, можна судити про наявність та інтенсивність твердих відкладень в ОСО [61] і розробляти стратегію заходів протидії відкладенням.

4. Співвідношення між коефіцієнтом випарювання, концентрацією малорозчинних компонентів у воді підживлення та в оборотній воді дозволяють розрахувати швидкість утворення твердих відкладень в ОСО і контролювати ефективність стабілізаційної обробки води.

Кінетичне рівняння для концентрації розчинних компонентів отримуюмо на підставі балансу кількості їх молів в ОСО [54; 61; 68]

$$\frac{dCr}{dt} = \frac{Q_{жс}(t)}{V(t)} Cr^0(t) - \frac{Q_{жс}(t) - Q_{вип}(t)}{V(t)} Cr(t) \quad (4.2)$$

Зауважимо, що при виведенні (4.2) не зроблено **жодних припущень, які б обмежували значення режимних параметрів  $Q_{жс}(t)$ ,  $Q_{вип}(t)$ ,  $V(t)$  та концентрацій малорозчинних компонентів  $Cr(t)$  та  $Cr^0(t)$** . Єдина вимога стосується реалізації в ОСОВ режиму ідеального перемішування. На практиці він забезпечується багатократною циркуляцією оборотної води з періодом

$$T(t) = \frac{V(t)}{Q(t)}, \quad (4.3)$$

впродовж проміжків часу обороту в системі води підживлення та випаровування

$$T_{жс} = \frac{V(t)}{Q_{жс}(t)}; T_{вип} = \frac{V(t)}{Q_{вип}(t)}, \quad (4.4)$$

які визначають релаксацію процесів в ОСО, зокрема:

$$T(t) \ll T_{жс}(t) < T_{вип}(t).$$

Тобто, неоднорідність розподілу компонентів оборотної води по тракту ОСО пропорційна  $Q_{жс}/Q \ll 1$  і не перевищує декількох відсотків.



Враховуючи, що водний об'єм динамічної системи змінюється, для будь-якого моменту часу можна записати:

$$V(t) = V(0) + \int_0^t \{ Q_{жс}(t_1) - [Q_{вин}(t_1) + Q_{прд}(t_1) + Q_{крп}(t_1) + Q_{фтр}(t_1)] \} dt_1 \quad (4.5)$$

Позначимо

$$Q_{вин}(t) = Q_{прд}(t) + Q_{крп}(t) + Q_{фтр}(t), \quad (4.6)$$

маючи на увазі, що саме ці потоки виносять сольові компоненти з ОВ.

З виразу (4.5) випливає, що при сталому об'ємі води в ОСО виконується співвідношення:

$$Q_{жс} = Q_{вин} + Q_{вп}. \quad (4.7)$$

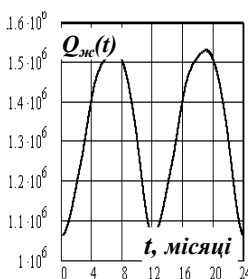
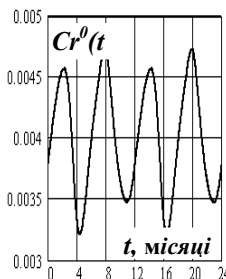
Зауважимо, що сталий водний об'єм характерний для ОСО з градієнтами. Для таких систем динамічний параметр  $\varphi(t)$  може бути представлений як

$$\varphi(t) = \frac{Q_{жс}(t)}{Q_{жс}(t) - Q_{вин}(t)} = \frac{Q_{жс}(t)}{Q_{вин}(t)}. \quad (4.1a)$$

При заданих  $Q_{жс}(t)$ ,  $Q_{вин}(t)$  та  $Cr^0(t)$  формальний розв'язок (4.2) такий,

$$Cr(t) = G(t, 0) \cdot Cr(0) + \int_0^t G(t, x_1) \cdot \frac{Cr^0(x_1)}{T_{жс}(x_1)} dx_1, \quad G(t, x_1) = e^{-\int_{x_1}^t \frac{dx}{T_{вин}(x)}}, \quad (4.8)$$

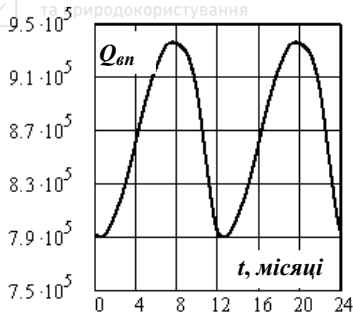
де  $G(t, x)$  – функція Гріна рівняння (4.2);  $T_{вин} = V(t)/G_{вин}$ .



**Рис. 4.2, 4.3.** Залежності від часу (усереднені щомісяця) концентрацій хлоридів у воді підживлення,  $г-екв/дм^3$ , та витрата потоку підживлення,  $м^3/міс$ . Максимуми концентрацій відповідають березню та серпню, а максимум витрати підживлення – липню. Горизонтальна шкала – помісячний відлік проміжків часу від 01.2005 до 12.2006 р.

Проаналізуємо розв'язок (4.8) для режимів та концентрацій розчинних компонентів ( $Cl$ -іонів), що відповідають умовам роботи, близьким до ОСО Зуївської ТЕС впродовж 2005-06 рр.

Водний об'єм ОСО  $V = 2,4 \cdot 10^5 м^3$ , залежності від часу параметрів  $Cr^0(t)$ ,  $Q_{жс}(t)$  та  $Q_{вин}(t)$  представлені на рис. 4.2-4.4. Залежність розв'язку (4.8) від часу

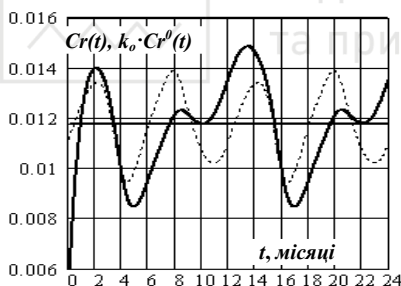


**Рис. 4.4.** Залежність від часу (усереднена щомісяця) витрати потоку випарювання,  $\text{м}^3/\text{міс}$ . Максимум витрати випарювання відповідає липню

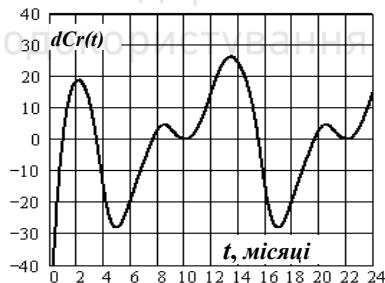
для зазначених умов показана на рис. 4.5, а відхилення цієї залежності від середнього значення на рис. 4.6. З рис. 4.5 бачимо, що коливання концентрації розчинних компонентів в ОСО зсунені за фазою щодо коливань їх концентрації у воді підживлення.

Крім того, амплітуда реальної концентрації суттєво відрізняється від амплітуди концентрації розчинних компонентів, яка була б при стабілізованій роботі ОСО. Це зумовлено накладанням на сезонні коливання концентрації відповідних

коливань витрати води підживлення та випарювання. Детальніше різницю між концентраціями розчинних компонентів в ОСО та води підживлення показано на рис. 4.6, де зображена відносна різниця цих концентрацій у відсотках.



**Рис. 4.5.** Залежності від часу (усереднені щомісяця) концентрацій хлоридів у воді ОСО,  $\text{г-екв}/\text{дм}^3$ , суцільна лінія та у воді підживлення, збільшеній у середній коефіцієнт концентрування, штрихова лінія. Суцільна горизонтальна лінія – середня концентрація розчинних компонентів за період спостереження



**Рис. 4.6.** Залежність від часу (усереднена щомісяця) відносної різниці концентрацій хлоридів (%) в оборотній воді та у воді підживлення

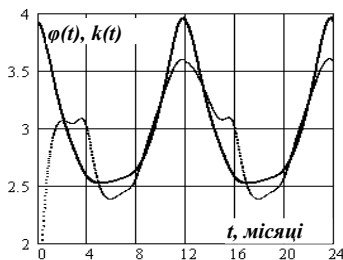
Маючи розв'язок  $Cr(t)$ , порівнюємо часові залежності динамічного параметра  $\varphi(t)$  та коефіцієнта концентрування  $k(t)$ , а також розрахуємо їх відносну різницю:



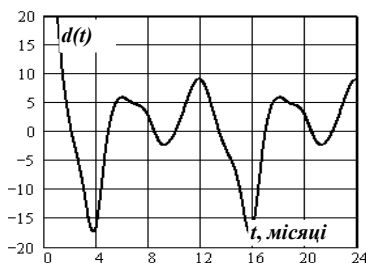


$$\varphi(t) = \frac{Q_{ж}(t)}{Q_{ж}(t) - Q_{вин}(t)}, \quad k(t) = \frac{Cr(t)}{Cr^0(t)}, \quad d(t) = \frac{\varphi(t) - k(t)}{\varphi(t)}. \quad (4.9)$$

Результат розрахунку цих величин показаний на рис. 4.7 та 4.8.



**Рис. 4.7.** Залежності від часу (усереднені щомісяця) динамічного параметра, суцільна лінія, та коефіцієнта концентрування, пунктирна лінія



**Рис. 4.8.** Залежність від часу (усереднена щомісяця) відносної різниці динамічного параметра  $\varphi(t)$  та коефіцієнта концентрування  $k(t)$ , (%), див. (4.9)

З цих рисунків бачимо, що загалом динамічний параметр та коефіцієнт концентрування, за винятком перехідного періоду  $\tau < V / (Q_{ж} - Q_{вин}) = T_{вин}$ , змінюються симбатно і відносна різниця цих величин, у більшості випадків, не перевищує 10%, проте, існують періоди, коли вона стає більшою від 15%. Ці періоди відповідають, максимальній різниці  $Cr(t)$  та  $Cr^0(t)$  – рис. 4.6. Якщо порівняти рис. 4.5 та рис. 4.7, то можна зауважити, що проміжки часу, де динамічний параметр  $\varphi$  більший від коефіцієнта концентрування відповідають ділянкам росту  $Cr(t)$  і, навпаки, впродовж проміжків часу, де  $Cr(t)$  спадає, динамічний параметр менший від коефіцієнта концентрування. Там, де  $Cr(t)$  екстремальне, різниця між динамічним параметром та коефіцієнтом концентрування мінімальна, див. (4.12).

Для практики необхідно мати спрощену процедуру розрахунку концентрації розчинних компонентів, а значить, і коефіцієнта концентрування в динамічних ОСО. Щоб її отримати, звернемося до рівняння (4.2), яке розв'яжемо стосовно  $Cr(t)$ :

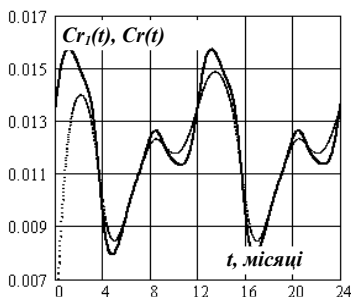
$$Cr(t) = \varphi(t) \cdot Cr^0(t) - T_{вин}(t) \cdot \frac{d}{dt} Cr(t), \quad T_{вин}(t) = \frac{V(t)}{Q_{вин}(t)}, \quad (4.10)$$

це рівняння фактично представляє ітераційну процедуру для знаходження  $Cr(t)$ . Підставимо на першому кроці ітерації в (4.10)  $\varphi(t)$ ,  $Cr^0(t)$ . В результаті маємо:

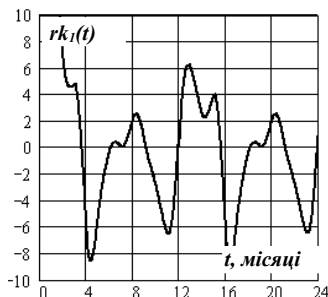


$$Cr_1(t) = Cr^0(t) \cdot \varphi(t) \cdot \left( 1 - T_{\text{вин}}(t) \cdot \frac{d}{dt} \ln(Cr^0(t) \cdot \varphi(t)) \right). \quad (4.11)$$

Результати розрахунку (4.11) та відносної різниці коефіцієнта концентрування, отриманого за наближенням (4.11) –  $rk_1(t)$ , та за точним розв'язком  $k(t)$ , показані на рис. 4.9 та 4.10.



**Рис. 4.9.** Залежності від часу (усереднені щомісяця) концентрацій хлоридів у воді ОСО,  $г-екв/дм^3$ , отримана за наближенням (4.11) суцільна лінія та точний розв'язок  $Cr(t)$ , пунктирна



**Рис. 4.10.** Залежність від часу (усереднена щомісяця) відносної різниці, %, коефіцієнта концентрування за наближенням (4.11)  $k_1(t)$  та  $k(t)$ , отриманого за точним розв'язком

З цих рисунків бачимо, що наближення (4.11) задовільно описує реальну динаміку розчинних компонентів та залежність від часу коефіцієнта концентрування, а тому може використовуватися для прогнозування складу оборотної води при експлуатації ОСО.

Навпаки, розв'язуючи рівняння (4.2) відносно динамічного параметра  $\varphi(t)$ , можемо отримати його вираз, зручний для використання при оцінці швидкості росту відкладень в динамічному режимі чи при аналізі водного балансу:

$$\varphi(t) = \frac{Cr(t)}{Cr^0(t) - T_{\text{жс}}(t) \cdot \frac{d}{dt} Cr(t)}. \quad (4.12)$$

Щоб на практиці використати вираз (4.12), необхідно мати натурну інформацію про динаміку концентрацій розчинних компонентів у воді підживлення та оборотній, а також про витрату потоку підживлення  $Q_{\text{жс}}(t)$ . З виразу (4.12) слідує, що для стаціонарного режиму роботи ОСО, при

$$\frac{d}{dt} Cr(t) = 0, \text{ отримуємо } \varphi(t) = \frac{Cr(t)}{Cr^0(t)}, \quad (4.13)$$



тобто  $\varphi(t)$  співпадає з виразом для коефіцієнта концентрування  $k(t)$ . В усіх інших випадках його величина залежить від значення похідної від  $Cr(t)$  та подачі води підживлення (рис. 4.7). Для контролю прийнятності наближення (4.13) доцільно розрахувати різницю динамічного параметра  $\varphi(t)$  та коефіцієнта концентрування  $k(t)$ ,

$$D(t) = \varphi(t) - k(t) = \frac{T_{жс}(t) \cdot \frac{d}{dt} Cr(t)}{\frac{Cr^0(t)}{Cr(t)} - T_{жс}(t) \cdot \frac{d}{dt} \ln(Cr(t))}, \quad (4.14)$$

яка пропорційна швидкості зміни концентрації розчинних компонентів в оборотній воді. Величина  $D(t)$  дозволяє контролювати похибку наближення (4.13), якщо вона помітна, то це є підставою для розрахунків  $Cr(t)$  за (4.8).

## 4.2. Динаміка малорозчинних компонентів в ОСО

У попередньому параграфі ми розглянули модель динаміки розчинних компонентів в охолоджувальних системах оборотного водопостачання за умови змінних у часі режимів їх роботи. Для таких режимів отримано точні та наближені співвідношення між коефіцієнтом концентрування розчинних компонентів  $k(t)$  та динамічним параметром  $\varphi(t)$ , який рівний, у стаціонарному режимі, відношенню витрати потоку підживлення до витрати потоку виносу (4.1а), які ми використовуємо при моделюванні динаміки малорозчинних компонентів.

Якщо інформація про розчинні компоненти важлива з точки зору контролю за водним балансом ОСО, то динаміка малорозчинних компонентів потрібна для моніторингу стану стабільності оборотної води та для розробки заходів щодо попередження відкладень, зокрема карбонатних, на поверхнях теплообміну в технологічному ланцюжку ОСО. Для розробки і оптимізації заходів протидії відкладенням і прогнозування складу оборотної води бажано мати кінетичну модель її карбонатної підсистеми. Це завдання у різних наближеннях формулювалося та розв'язувалося у роботах [23; 54; 68; 122]. Переважно автори цих робіт використовували баланс водно-солевих потоків оборотної системи та припущення, що відносна швидкість зміни концентрації солей жорсткості при кристалізації стала [23; 122]:

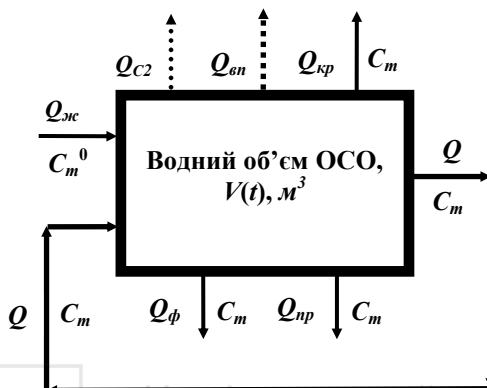
$$\frac{1}{C_{мс}} \cdot \frac{dC_{мс}}{dt} = -b_8, \quad (4.15)$$

де  $C_m$  – концентрація солей твердості у воді ОСО.

$$C_m = [Ca^{2+}] + [Mg^{2+}]. \quad (4.16)$$



Зауважимо, що співвідношення (4.15) можна трактувати так, що густина ймовірності перебування солей твердості в ОСО однорідна в часі. Але таке припущення умовно справедливе для стаціонарного режиму роботи ОСО [46].



**Рис. 4.11.** Схема потоків в охолоджувальній системі оборотного водопостачання.  $Q$  – витрата циркуляційного потоку;  $Q_{жс}$ ,  $Q_{вп}$ ,  $Q_{кр}$ ,  $Q_{фм}$  – витрати потоків підживлення, випарювання, продувки, краплинного виносу та фільтрації відповідно,  $\text{м}^3/\text{год}$ ;  $Q_{CO_2}$  – потік дегазації  $CO_2$ ,  $\text{моль}/\text{м}^3$ ,  $Q_{вп} = Q_{пр} + Q_{кр} + Q_{фм}$  – потік виносу

У цьому пункті, відповідно до [56; 58] та на підставі аналізу реакцій, що відбуваються у карбонатній водній системі, див. п. 3.2, формулюється кінетична модель малорозчинних компонентів у ОСО, в основу якої покладено:

1) водно-сольовий баланс оборотної води з урахуванням можливої зміни водного об'єму системи (рис. 4.11);

2) зміну концентрації малорозчинних компонентів  $C_{мс}$ , за яку **приймаємо сумарну еквівалентну,  $\text{г-екв}/\text{м}^3$ , концентрацію іонів  $Ca^{2+}$**  описуємо рівнянням, що включає зміну в часі кальцієвої твердості оборотної води завдяки водообміну  $R_{во}$  та фізико-хімічних реакцій  $R_{фх}$

$$\frac{dC_{мс}(t)}{dt} = R_{во}(t) + R_{фх}(t); \quad (4.17)$$

3) припущення про механізм кристалізації іонів  $Ca^{2+}$  в умовах роботи ОСО, яке ґрунтується на конкретній схемі хімічних перетворень, див. п. 3.2.



**Зауважимо**, що наше припущення про **основний вклад у відкладення карбонату кальцію** ґрунтується на аналізі відкладень на трубній системі КТ біля 22 електростанцій [54; 55].

Явний вигляд першого доданка правої частини (4.17), що описує процеси водообміну при єдиному джерелі підживлення та відсутності систем водопідготовки в середині ОСО такий же як для розчинних солей:

$$R_{во}(t) = \frac{I}{T_{жс}} \cdot \left[ C_{mв}^0(t) - \frac{C_{mв}(t)}{\varphi(t)} \right]; T_{жс}(t) = \frac{V(t)}{Q_{жс}(t)}; \varphi(t) = \frac{Q_{жс}(t)}{Q_{жс}(t) - Q_{вип}(t)}; \quad (4.18)$$

$$V(t) = \int_0^t \{ Q_{жс}(t_1) - [ Q_{вип}(t_1) + Q_{кпр}(t_1) + Q_{нрo}(t_1) ] \} dt_1. \quad (4.19)$$

Зауважимо, що динаміка іонів  $Ca^{2+}$  завдяки водообміну в ОСО, як і динаміка розчинних компонентів, визначається лише двома потоками  $Q_{жс}$  – витратою подачі води підживлення системи та  $Q_{вп}$  – випарювання,  $m^3/год$  (рис. 4.11).  $R_{фх}(t)$  описує процес виділення осаду, наприклад,  $CaCO_3$ , явний вигляд якого залежить від фізико-хімічної моделі кристалізації  $CaCO_3$ , яка найбільш адекватна умовам конкретної ОСО.

Як і в попередньому пункті, рівняння (4.17) справедливе за умови ідеального перемішування компонентів оборотної води. Член водообміну в (4.18) відрізняється від стандартних, що прийняті у [23; 54; 68; 122] тим, що тут на потоки та об'єм води в оборотній системі **не накладаються жодні обмеження щодо їх поведінки у часі**.

Співвідношення (4.17-4.19) складають основу кількісного аналізу властивостей оборотної води щодо карбонатних відкладень. Наприклад, з виразів (4.17) та (4.18) можна формально визначити швидкість виділення твердого  $CaCO_3$ , чи можливість утворення твердих відкладень у динамічному режимі роботи оборотної системи. В цьому випадку, приймаючи, що швидкість виділення твердого  $CaCO_3$  рівна виразу, що описує фізико-хімічні перетворення,

$$\frac{d M_{mв}}{dt} = -R_{фх}, \quad (4.20)$$

отримуємо:

$$\frac{d M_{mв}}{dt} = \frac{I}{T_{жс}} \cdot \left[ C_{mв}^0(t) - \frac{C_{mв}(t)}{\varphi(t)} \right] - \frac{d C_{mв}}{dt}. \quad (4.21)$$

Для динамічного режиму роботи ОСО параметр  $\varphi(t)$  потрібно розраховувати за рівнянням:



$$\varphi(t) = \frac{Cr(t)}{Cr^0(t) - T_{ж}(t) \cdot \frac{d}{dt} Cr(t)}, \quad (4.22)$$

де  $Cr^0(t)$ ,  $Cr(t)$  – поточні концентрації розчинних компонентів, наприклад, хлоридів, у водах підживлення та оборотній. З (4.22) випливає, що динамічний параметр  $\varphi(t)$  суттєво відрізняється від коефіцієнта концентрування розчинних компонентів в оборотній воді

$$k(t) = Cr(t) / Cr^0(t),$$

якщо  $\frac{Cr^0(t)}{T_{ж}(t)} \approx \frac{dCr(t)}{dt}$ , тобто коли зміни режиму роботи ОСО

відбуваються з періодом близьким до  $T_{ж}$  та з достатньою амплітудою.

Рівняння (4.21) дозволяє розрахувати кількість твердого  $CaCO_3$ , що виділився з оборотної води за довільний проміжок часу  $\Delta t = t_2 - t_1$ :

$$\Delta N_{мс} = \int_{t_1}^{t_2} \left[ C_{мс}^0(t) - \frac{C_{мс}(t)}{\varphi(t)} \right] \cdot \frac{dt}{T_{ж}(t)} - [C_{мс}(t_2) - C_{мс}(t_1)] \quad (4.23)$$

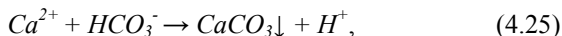
Якщо ОСО працює у стаціонарному режимі, тобто  $\frac{dC_{мс}}{dt} = 0$ , то другий доданок у квадратних дужках (4.23) відсутній і кількість відкладень описується інтегральним виразом (4.23), порівняйте з виразом (1.34а).

Для перетворення (4.17), яке описує динаміку іонів  $Ca^{2+}$  в оборотній воді у повноцінну розрахункову процедуру, необхідно доозначити член  $R_{фх}(t)$ , використовуючи дані про механізм кристалізації. У [28], див. п. 3.2, показано, що швидкість кристалізації  $CaCO_3$  з гідрокарбонатних розчинів описується виразом

$$\frac{d[CaCO_3]}{dt} = b_{18} \cdot C_{HCO_3^-} \cdot C_{Ca^{2+}}, \quad (4.24)$$

де  $b_{18}$  – кінетичний коефіцієнт;  $C_{HCO_3^-}$ ,  $C_{Ca^{2+}}$  – поточні концентрації гідрокарбонатних та кальцієвих іонів.

Кінетика (4.24) відповідає утворенню твердого  $CaCO_3$  за реакцією



яка найбільш ймовірна для діапазону  $6,5 < pH < 8,5$ , де концентрація гідрокарбонатів максимальна [169]. Для замикання (4.24) щодо іонів кальцію в оборотній воді необхідний зв'язок між концентраціями  $[HCO_3^-]$  та  $[Ca^{2+}]$ . Він, за певних умов, може бути наближено представлений наступним чином:



$$C_{HCO_3}(t) \approx C_{ca}(t) - C_{18}(pH), \quad (4.26)$$

де  $C_{18}(pH)$  – величина, залежна від  $pH$  оборотної води.

Кінетичний коефіцієнт  $b_{18}$  для даної ОСО визначимо, прирівнявши праві частини виразів (4.21) та (4.24). Для ОСО, що працюють у режимі  $V = const$  і  $\frac{dC_{me}}{dt} \approx 0$ , який характерний для ОСО з градиентами, (саме цей випадок розглядався в [23; 61; 122]), з (4.21) отримуємо вираз:

$$\frac{dM_{me}(t)}{dt} = \frac{I}{T_{ж}(t)} \left( C_{me}^0(t) - \frac{C_{me}(t)}{k(t)} \right); \quad k(t) = \frac{[Cl]}{[Cl^0]} \quad (4.21a)$$

і для  $b_{18}$  (за умови кристалізації карбонату кальцію):

$$b_{18} = \frac{k \cdot C_{Ca}^0 - C_{Ca}}{k \cdot T_{ж} \cdot C_{Ca} \cdot C_{HCO_3}}. \quad (4.27)$$

Для стаціонарного режиму роботи ОСО кінетичний коефіцієнт  $b_{18}$  сталий, проте, при зміні режиму роботи чи застосуванні стабілізаційних заходів, величина  $b_{18}$  змінюється, що й помітно з (4.27).

Справді, застосування інгібіторів відкладень веде до зростання концентрації кальцію в оборотній воді, що зменшує чисельник (4.27) та збільшує концентрацію гідрокарбонатів і, відповідно, знаменник (4.27), тому величина  $b_{18}$  зменшується. Така ж ситуація спостерігається при підкисленні оборотної води. У цьому випадку, завдяки перетворенню тимчасової твердості у постійну, за реакцією



кожен моль сірчаної кислоти, доданий до одиниці об'єму оборотної води, рівноцінно збільшує концентрацію іонів кальцію і зменшує концентрацію гідрокарбонатів. Тому додавання дози сірчаної кислоти  $D_{su}$  змінює  $b_{18}$ :

$$b_{18}(D_{su}) = \frac{\varphi \cdot C_{Ca}^0 - C_{Ca} - D_{su}}{\varphi \cdot T_{ж} \cdot (C_{Ca} + D_{su}) \cdot (C_{HCO_3} - D_{su})}. \quad (4.29)$$

Доза сірчаної кислоти

$$D_{su} = \varphi C_{Ca}^0 - C_{Ca}, \quad (4.30)$$

стабілізує оборотну воду щодо твердих відкладень карбонату кальцію, звичайно, якщо немає обмежень зі сторони корозійних процесів та екології (ГДК).



В загальному випадку динамічного режиму роботи ОСО миттєве значення  $b_{18}(t)$  розраховується так:

$$b_{18}(t) = \frac{\varphi(t) \cdot C_{Ca}^0(t) - C_{Ca}(t) - \frac{dC_{Ca}(t)}{dt}}{\varphi(t) \cdot T_{ж}(t) \cdot C_{Ca}(t) \cdot C_{HCO_3}(t)}. \quad (4.27a)$$

Вирази (4.27) та (4.27a) дозволяють розраховувати миттєві величини кінетичного коефіцієнта  $b_{18}$ , тоді як інтегруючи (4.24) впродовж проміжку  $\Delta t = t - t_0$ , та прирівнюючи результат до (4.23), можемо визначити інтегральну величину  $bi_{18}(t)$  для поточного часу  $t$ :

$$bi_{18}(t, t_0) = \frac{\int_{t_0}^t \left[ C_{Ca}^0(x) - \frac{C_{Ca}(x)}{\varphi(x)} \right] \cdot \frac{dx}{T_{ж}(x)} - [C_{Ca}(t) - C_{Ca}(t_0)]}{\int_{t_0}^t C_{HCO_3}(x) \cdot C_{Ca}(x) \cdot dx}, \quad (4.31)$$

яка представляє величину кінетичного коефіцієнта, усередненого впродовж часу  $t$ , для даного режиму роботи ОСО.

Отже, вирази (4.17)-(4.31) вичерпують завдання щодо формалізації алгоритму розрахунку динаміки концентрації малорозчинних солей, зокрема кальцію в ОСО. Остаточного рівняння динаміки іонів  $Ca^{2+}$  в оборотній воді має вигляд:

$$\frac{dC_{ms}(t)}{dt} = \frac{I}{T_{ж}(t)} \cdot \left[ C_{ms}^0(t) - \frac{C_{ms}(t)}{\varphi(t)} \right] - b_{18} \cdot C_{Ca}(t) \cdot (C_{Ca}(t) - C_{18}). \quad (4.32)$$

У стаціонарному режимі роботи ОСО ( $\frac{dC_{ms}}{dt} = 0$ ,  $\varphi = k$ , концентрація кальцієвої твердості в оборотній воді стала), можемо розрахувати граничну величину концентрації іонів кальцію:

$$C_{Ca\ st} = \frac{b_{18} \cdot C_{18} \cdot T_{ж} \cdot k - I}{2 \cdot b_{18} \cdot T_{ж} \cdot k} \cdot \left[ 1 + \sqrt{1 + \frac{4 \cdot C_{Ca}^0 \cdot b_{18} \cdot T_{ж} \cdot k^2}{(I - b_{18} \cdot C_{18} \cdot T_{ж} \cdot k)^2}} \right]. \quad (4.33)$$

Як і очікувалось, величина  $C_{Ca\ st}$  залежить від кінетичного коефіцієнта  $b_{18}$ , коефіцієнта концентрування солей  $k$ , а також від константи  $C_{18}$  з (4.26). При ефективних стабілізаційних заходах, коли  $b_{18} \rightarrow 0$  з (4.32) отримуємо, що  $C_{Ca\ st} \rightarrow k \cdot C_{Ca}^0$ , тобто прямує до концентрації розчинних компонентів в ОВ.

**Зауважимо**, якщо прийняти кінетику кристалізації за (5.15) [23], то для  $C_{Ca\ st}$  отримаємо вираз (4.33a), поведінка якого якісно подібна до (4.33).

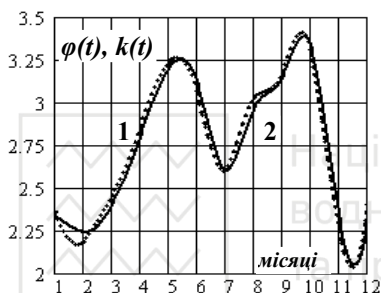




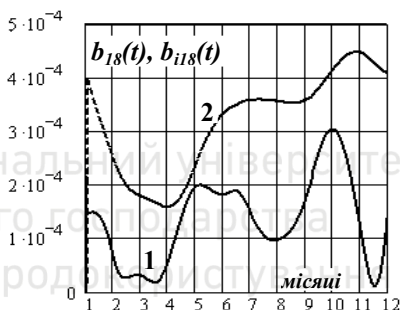
$$C_{Ca\ st} = \frac{C_{Ca}^0 \cdot k}{1 + b_8 \cdot T_{жс} \cdot k}, \quad (4.33a)$$

Для прикладу застосуємо наведену тут розрахункову схему для аналізу роботи ОСО Рівненської АЕС за помісячно усередненими даними. Оскільки  $T_{жс}$  для РАЕС змінюється в межах  $30 \dots 45 \text{ год}$ , а період усереднення  $T_m$  – один місяць – має  $730 \text{ год}$ , то зміни з таким ( $T_{жс}$ ) або меншим періодом не зможуть суттєво впливати на величину  $\varphi(t)$ , порівняно з  $k(t)$ , тобто для цих даних:

$$Cr^0(t) \gg \frac{T_{жс}(t)}{T_m} \cdot \frac{dCr(T_m \cdot x)}{dx} \text{ і } \varphi(t) \approx k(t). \quad (4.34)$$



**Рис. 4.12.** Залежність від часу, усереднених за місяць, динамічного параметра  $\varphi$  (пунктирна крива 1) розрахованого за (4.22), та коефіцієнта концентрування  $k(t) = Cl(t)/Clo(t)$ , крива 2



**Рис. 4.13.** Залежність від часу, усереднених за місяць, кінетичного коефіцієнта (крива 1), розрахованого за (4.21a), та інтегрального – за (4.31), крива 2

Розрахунки, згідно з рис. 4.12, підтверджують цю думку. Отже, в подальшому тут приймемо  $\varphi(t) \approx k(t)$ , що відповідає стаціонарному режиму.

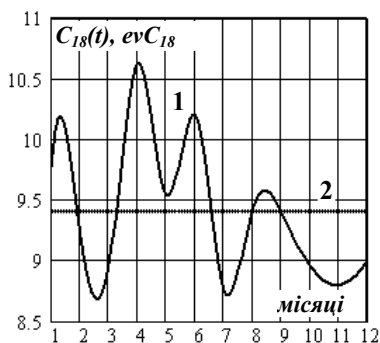
Наступним етапом є розрахунок кінетичного коефіцієнта за (4.27a) та порівняння результату з даними за (4.31). Результат показаний на рис. 4.13.

Середнє значення кінетичного коефіцієнта  $b_{18}(t)$  за (4.21a) рівне  $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/(\text{екв} \cdot \text{год})$ , а  $b_{118}(t)$  за (4.31) –  $3,8 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/(\text{екв} \cdot \text{год})$ . Отже, величина кінетичного коефіцієнта виділення твердого карбонату кальцію для ОСО РАЕС на цей період знаходилась у межах

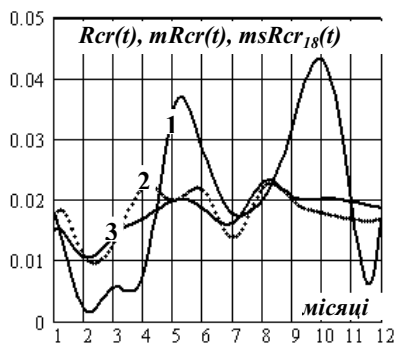
$$2,0 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/(\text{екв} \cdot \text{год}) < b_{18} < 3,8 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/(\text{екв} \cdot \text{год}).$$



З рис. 4.13 бачимо, що мінімальна швидкість росту відкладень припадає на перший квартал, а максимальна на травень – жовтень,



**Рис. 4.14.** Залежність від часу, усередненого за місяць, параметра  $C_{18}(t)$  (4.26), крива 1 та за проміжок спостереження, лінія 2,  $г\text{-}ев/м^3$



**Рис. 4.15.** Залежність від часу, усереднених за місяць, швидкостей кристалізації  $Rcr(t)$ , розрахованої за (4.21a), крива 1,  $mRcr(t)$  за (4.24), крива 2 та  $msRcr_{18}(t)$ , розрахунок за (4.24) та наближенням (4.26), крива 3,  $г\text{-}ев/м^3 \cdot год$

тобто на теплий період року. Провал 8-го місяця відповідає збільшенню дози сірчаної кислоти, а максимум 10...11-го, навпаки, її зменшенню – (4.29).

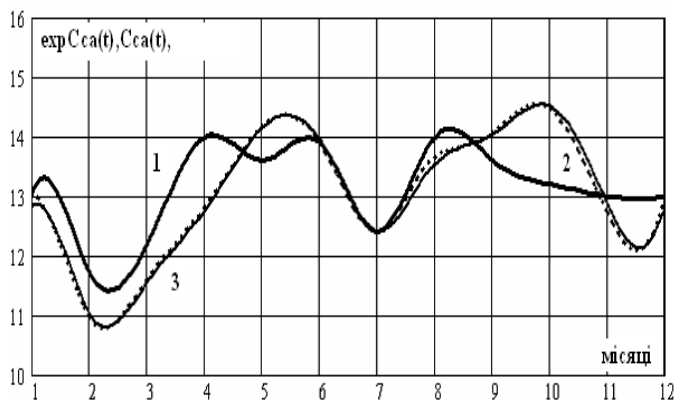
За розрахунковою схемою, визначимо параметр  $C_{18}$ . Для цього скористаємося рівнянням (4.26), усереднивши отриманий результат, див. рис. 4.14. Знаючи параметри  $b_{18}$  та  $C_{18}$ , можна за (4.24) розрахувати швидкості виділення твердого карбонату кальцію в ОСО. Результат показано на рис. 4.15, де він порівнюється з розрахунками за рівнянням (4.27a).

Середнє значення  $C_{18}$  на рис. 4.14 рівне  $9,4 г\text{-}ев/м^3$ , проте, при розрахунках модельної швидкості кристалізації за наближенням (4.26) використана величина  $8,46 г\text{-}ев/м^3$  з міркувань найкращої збіжності реальної та модельної кількості твердого  $CaCO_3$ , що виділяється за час  $t$  (4.23). Параметризація моделі дозволяє розрахувати концентрацію малорозчинних компонентів в оборотній воді. Для цього використаємо рівняння (4.32). Його розв'язок представлено на рис. 4.16. Там же він порівнюється зі значеннями, отриманими в стаціонарному наближенні (4.33) та з експериментальними даними.

З рис. 4.16 бачимо, що точний розв'язок рівняння (4.32) та наближений стаціонарний (4.33) практично рівноцінні щодо



адекватності експериментальним даним. Це свідчить про те, що усереднені помісячно дані про роботу ОСО РАЕС відповідають



**Рис. 4.16.** Залежність від часу, усереднених за місяць, експериментальної концентрації  $Ca^{2+}$ , крива 1, розрахованої за (4.32), штрихована крива 2, за (4.33) суцільна крива 3, г-екв/м<sup>3</sup>

стаціонарному режиму.

Зауважимо, що при розрахунках рис. 4.16, з міркувань найкращого наближення до експериментальних даних прийнято  $b_{18} = 3,63 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{екв} \cdot \text{год}$ .

Проте, неадекватність поведінки розрахункових значень в період з 9-го до 11-го місяців в межах нашого підходу важко пояснити. Можливо, причина зниження концентрації кальцію в цей період порівняно з розрахунком зумовлена зменшенням дози інгібітора (ОЕДФК) та кислоти (4.29), в оборотну воду і з відповідними варіаціями кінетичного коефіцієнта  $b_{18}$ .

Маючи експериментальні та розрахункові дані концентрації кальцію, можемо визначити кількість твердого осаду, що виділяється в ОСО за будь-який період часу  $t$ . Для цього скористаємося виразами (4.24) та (4.26), а еталонними даними вважатимемо розрахунок за (4.23) у стаціонарному наближенні. Результати показані на рис. 4.17.

Як і на рис. 4.16 між еталонними та модельними розрахунками існують нев'язки в періоди 3...6 та 10...12-го місяців. Але загалом ріст твердої фази у модельному розрахунку відображено правильно.

Загальна маса твердого карбонату, що виділився за рік в ОСО РАЕС, становить 1200 т. Проте, це не означає, що весь карбонат



кальцію залишився в ОСО у вигляді твердого осаду. Деяка його частина є завислим колоїдом, що виноситься з водою продукви з ОСО. Тому при розрахунку величини продукви слід враховувати не лише вимоги щодо іонної рівноваги малорозчинних солей ОСО, але й необхідність виносу з ОСО карбонатного колоїду. При цьому важливими є заходи щодо попередження коагуляції таких колоїдів,

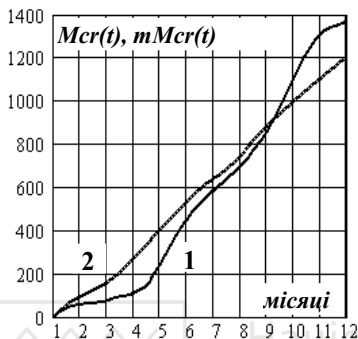


Рис. 4.17. Залежність від часу усереднених за місяць маси твердого карбонату кальцію  $Mcr(t)$ , розрахованої за (4.23), крива 1, та  $mMc(t)$  за (4.24), крива 2, тонни

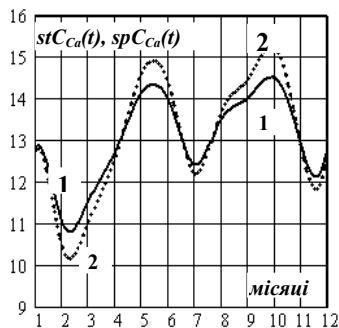


Рис. 4.18. Залежність від часу, усереднених за місяць, концентрацій  $Ca^{2+}$ , розрахованих за (4.33), суцільна крива 1 та за (4.33а) штрихована крива 2,  $г-екв/м^3$ ,  $b_8 = 1,65 \cdot 10^{-3} \text{ } 1/год$

наприклад, дозуванням в оборотну воду диспергантів, зокрема ОЕДФК. Враховуючи винос колоїдів за межі ОСО, кількість твердого осаду оцінюємо в межах 60-70% від скристалізованого кальцію, тобто 720...840 т.

Раніше, у (4.15), згадувалося, що, описуючи динаміку малорозчинних компонентів в ОСО, автори робіт [23; 117] прийняли, що відносна швидкість виділення твердих малорозчинних компонентів є сталою. У нашій моделі, див. (4.24), вважається, що вона пропорційна концентрації гідрокарбонатних іонів в оборотній воді. Оскільки позірно ці два підходи не зовсім корелюють один з одним, доцільно порівняти стаціонарні розв'язки обох моделей (4.33) і (4.33а). Розрахунок стаціонарних концентрацій іонів кальцію за цими двома моделями відображений на рис. 4.18. З цього рисунка випливає, що обидва розв'язки відрізняються не більше ніж на 10%, тобто близькі. Причина співпадання даних двох різних моделей кристалізації карбонату кальцію полягає в тому, що концентрація гідрокарбонату в оборотній воді ОСО впродовж періоду спостереження змінювалася не



більш ніж на 10...15% і тому  $b_{18} \cdot C_{HCO_3} \approx b_8$ , справді  $3,63 \cdot 10^{-4} \cdot 4,11 = 1,49 \cdot 10^{-3} \approx b_8$ .

Припущення (4.15) справедливе у випадках, коли концентрація гідрокарбонатів в оборотній воді змінюється у вузькому діапазоні ( $\pm 10...15\%$ ).

### **Висновки**

1. Сформульовані рівняння (4.2) та (4.5) динаміки розчинних компонентів ОВ вільні від будь-яких обмежень щодо залежності від часу потоків та величини об'єму ОСО.

2. Для визначення концентрацій залежних від часу розчинних компонентів запропонована ітераційна процедура (4.8).

3. На конкретних прикладах показано принципову різницю між динамічним параметром  $\varphi$  та коефіцієнтами концентрування  $k$  і випаровування  $k_{en}$ .

4. Сформульовано замкнений алгоритм розрахунку, що ґрунтується на моделі виділення твердого  $CaCO_3$ , для концентрації іонів  $Ca^{2+}$  в ОСО Рівненської АЕС. Отримана задовільну збіжність з натурними даними.

5. Розраховано кількість твердого  $CaCO_3$ , що виділився в ОСО за рік. Отримані дані для РАЕС близькі до реальних.

6. Оцінено величину константи швидкості виділення  $CaCO_3$  в умовах роботи ОСО РАЕС. Звичайно, її величина залежить від заходів стабілізації ОВ, які на цей час проводилися в ОСО.

7. Показано, що режим роботи ОСО РАЕС в досліджуваний період був близьким до стаціонарного, тобто  $\varphi \approx k$ .

8. Отримано вираз (4.29) для кінетичної константи закону виділення  $CaCO_3$  з врахуванням підкислення ОВ. Показано, що доза сірчаної кислоти ОВ рівна  $\varphi \cdot C_{Ca0} - C_{Ca}$  повністю стабілізує її щодо виділення  $CaCO_3$ .



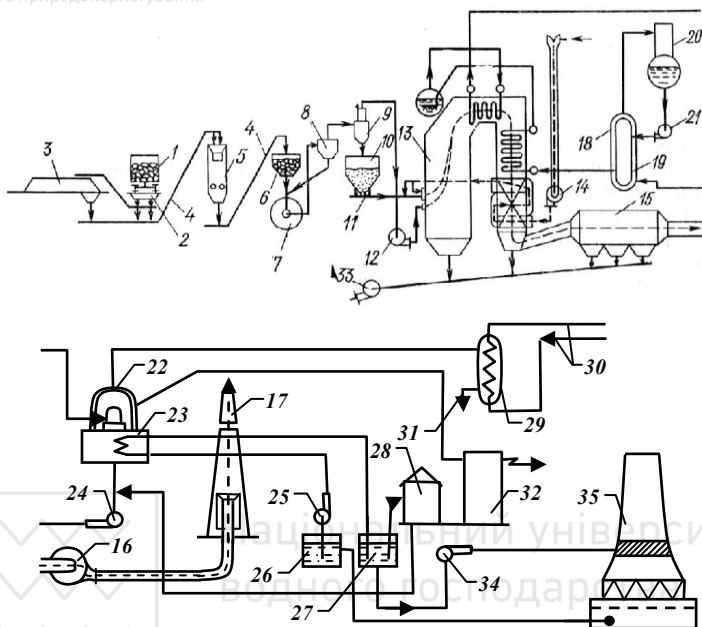
## РОЗДІЛ 5

### АНАЛІЗ ОСО ЗУЇВСЬКОЇ ТЕС

Результати теоретичних і лабораторних досліджень нами застосовані частково до ОСО Рівненської АЕС і більш ґрунтовно до ОСО Зуївської ТЕС з метою розробки пропозицій щодо зменшення карбонатних відкладень в КТ станції. Особливістю ОСО ЗуТЕС є практична відсутність скидів води продувки в довкілля, оскільки вона використовується в системі золошлаковидалення та застосування освітлення води підживлення і байпасного ОВ. Для стабілізації ОВ в період досліджень використовувалась ОЕДФК.

#### **5.1. Технологія виготовлення електроенергії на Зуївській ТЕС**

Зуївської ТЕС складається з 4-х блоків загальною потужністю *1200 MBm*. Технологічна схема одного з блоків ЗуТЕС показана на рис. 5.1. Працює вона так. Вугілля у вагонах 1 подається до розвантажувального пристрою 2, а звідти транспортерами 4 – на склад 3; зі складу паливо подають на подрібнювач 5. На подрібнювач паливо можна також подавати і безпосередньо з розвантажувача 2. З подрібнювача 5 паливо подають до бункера сирого вугілля 6, а звідти до пиловугільного млина 7. Звідти вугілля у вигляді пилу пневматично спрямовується через сепаратор 8 та циклон 9 у бункер вугільного пилу 10, а звідти живильними пристроями 11 до пальників котлоагрегатів. Повітря з циклону 9 вентилятором млина 12 подається у камеру згоряння котла 13. Топкові гази проходять послідовно через газоходи та первинний і вторинний повітропідігрівачі, а пізніше потрапляють у економайзер, де передають тепло живильній воді. Після економайзера гази проходять через повітропідігрівач і через електрофільтри золи 15 подаються димососами 16 у димову трубу 17. Повітря для спалювання палива через повітропідігрівачі вентилятором дуття 14 подається у пальник. Перегріта пара з котла 13 подається на турбіну 22, де енергія пари перетворюється у кінетичну енергію, а в подальшому в електрогенераторі у електричну. Конденсат з КТ 23 конденсатним насосом (КН) 24 через регенеративні підігрівачі низького тиску 18 спрямовується у деаератор 20, а звідти живильним насосом 21 через підігрівачі високого тиску 19 у економайзер котла. Втрати пари та конденсату поповнюються знесоленою водою, яка вводиться у лінію конденсату перед конденсатним насосом 24. Вода охолодження КТ подається на конденсатор циркуляційними насосами 25 з приймального колодязя 26 циркуляційного насоса.



**Рис. 5.1.** Технологічна схема ЗуТЕС:

1 – вагон з паливом; 2 – розвантажувальний пристрій; 3 – склад вугілля;  
4 – транспортер; 5 – дробилка; 6 – бункер для сирого вугілля;  
7 – пиловугільний млин; 8 – сепаратор; 9 – циклон; 10 – бункер  
вугільного пилу; 11 – подавачі пилу; 12 – вентилятор млина;  
13 – парогенератор; 14 – вентилятор дуття; 15 – електрофільтр;  
16 – димовідсмоктувач; 17 – димова труба; 18 та 19 – регенеративні  
підігрівачі високого та низького тисків; 20 – деаератор; 21 – живильний  
насос; 22 – турбогенератор; 23 – конденсатор; 24 – конденсатний насос;  
25 – циркуляційний насос; 26 і 27 – приймальний та скидний колодязі;  
28 – цех хімовдоочистки; 29 – сітковий підігрівач; 30 – лінія подачі та  
прийому зворотного конденсату; 31 – відвід конденсату гріючої пари;  
32 – головний електророзподільний пристрій станції; 33 – багнерний  
насос; 34 – насосна станція градирні; 35 – градирня

Підігріту в КТ воду скидають у відповідний канал після чого вона насосом градирні 34 подається на водорозподільну систему зрошувача. Зі зрошувача охолоджена вода збирається в басейні градирні і



самопливом через підвідний канал попадає у приймальний колодязь 26 циркуляційного насоса холодної води.

Хімічно знесолена вода готується на іонообмінних фільтрах хімцеху 28. Для власних потреб і для теплозабезпечення пристанційного селища передбачена теплофікаційна установка. До сіткових підігрівачів 29 пару подають з відборів турбіни. Конденсат з підігрівача 29 лінією 31 вводять в основну конденсатну магістраль, а сіткову воду подають споживачам лінією 30. Електроенергія через підвищувальні трансформатори 32 подається у мережу. Вода підживлення ОСО подається на два освітлювачі ВТИ-400 та один ВТИ-1000, встановлені в хімцеху, де її кальцієва твердість знижується до  $\approx 0.8$  мг-екв/дм<sup>3</sup> (див. рис. 5.2). Для подачі ОЕДФК передбачена дозувальна установка, розміщена в насосній станції.

### **5.2. Структура ОСО Зуївської ТЕС**

Охолоджувальна система оборотного водопостачання забезпечує охолодження КТ, роботу системи золошлаковидалення та інших допоміжних систем станції, які використовують технічну воду. Надійна робота ОСО не менш важлива ніж паротурбінної чи котельної установок. Основним завданням ОСО є забезпечити максимально можливе за даних природних умов охолодження КТ і т.ч. глибину вакууму в КТ (нормативний вакуум  $2...5$  кПа). Цього можна досягти лише підтримуючи прийнятну чистоту поверхонь трубних пучків КТ. Зниження вакууму, що виникає при забрудненні поверхонь теплопередачі КТ внаслідок зростання їх термічного опору, призводить до погіршення загальної економічної ефективності станції. Наприклад, зниження вакууму з  $4$  до  $10$  кПа призводить до зменшення електричного ККД станції на  $0,7...1,2\%$ , а це для блоку з потужністю  $300$  МВт дає втрати  $2,7...5,0$  МВт потужності.

#### ***Склад і характеристика системи охолодження ЗуТЕС***

Основні елементи системи охолодження ЗуТЕС показані на рис. 5.2. Циркуляційна система складається з прямої та зворотної гілок. У пряму гілку охолодження від турбогенераторів (ТГ1-ТГ4) надходить нагріта вода, яка потрапляє у басейн насосної станції градирні (НСГР). Насоси перекачують пряму оборотну воду у верхні точки градирень (ГРД-1, ГРД-2), яка стікає на зрошувальні пристрої (пластмасові решітки) і далі у басейн градирень (а також при необхідності у бризкальні басейни з яких знову надходить у пряму гілку циркуляційного каналу). З басейнів градирень вода потрапляє у зворотну гілку циркуляційної системи і далі у приймальний басейн блоку насосних станцій (БНС).







Насоси перекачують охолоджену воду у конденсатори турбін, яка приймає теплову енергію від конденсату. Основний потік води підживлення подається з Зуївського водосховища через насосну станцію зуївського водосховища (НСЗВ) на перший (ОСВ № 1) та третій (ОСВ № 3) освітлювачі, які розміщені в цеху хімічної підготовки води (ХПВ).

Після освітлювачів вода подається в басейн градирень і перемішуючись з основним потоком потрапляє у зворотну гілку циркуляційної системи. Байпасний освітлювач (ОСВ № 4) підключений прямою гілкою до прийомного басейну НСГР, а зворотною гілкою до басейну градирень. Вторинні і резервні потоки підживлення ідуть від: очисних споруд (ОС) замазучених стоків за допомогою насосної станції замазучених стоків (НСЗС); лінії підживлення від каналу Сіверський Донець; від НС промдошових стоків і від бризкальних басейнів. Госпобутові стоки, які проходять через очисні споруди використовують для поповнення бризкальних басейнів. Для вирівнювання рівня води в прямій і зворотній гілках каналу використовують систему переливу.

На Зуївській ТЕС встановлено чотири турбоагрегати К-300-240-2 потужністю *300 MBm* Харківського турбінного заводу з конденсаторами К-15240. Система охолодження конденсаторів турбін Зуївської ТЕС оборотна, замкнута, двопідійомна з охолодженням у баштових залізобетонних гіперболічних градирях і бризкальних басейнах. Основними споживачами ОВ, крім конденсаторів турбіни, є:

- система золошлаковидалення;
- газоохолоджувачі генераторів;
- охолоджувачі збудження генераторів;
- маслоохолоджувачі турбін;
- повітроохолоджувачі електродвигунів живильних насосів та їх маслоохолоджувачі.

Витрата оборотної води на перераховані вище споживачі не перевищує 3...4% від загальної.

Розрахункова витрата води охолодження при роботі чотирьох турбін рівна *154 тис. м<sup>3</sup>/год*, дійсна витрата – *140 тис. м<sup>3</sup>/год*.

Проектний об'єм системи *250 тис. м<sup>3</sup>*, реальний об'єм системи – *240 тис. м<sup>3</sup>*.

Час обороту води в циркуляційній системі при витраті *38520 м<sup>3</sup>/год* (працює одна машина) – *6 год 30 хв*, а при витраті *140 тис. м<sup>3</sup>/год* (працюють всі чотири блоки) – *1 год 40 хв*.

Через високий солеміст води підживлення її пом'якшують, використовуючи вапняне освітлення. Крім цього, з квітня 2005 р.



включений в роботу освітлювач ВТИ-1000, який працює за байпасною схемою «з каналу в канал». ВТИ-1000 призначений для зменшення кальцієвої твердості оборотної води.

### **Конденсатори турбін**

Для конденсації відпрацьованої пари турбін К-300-240-2-ХТЗ застосовані однокорпусні, двосекційні, двоходові конденсатори К-15240. Їх характеристики:

- нормальна витрата пари	- 156,5 кг/с;
- тиск пари в конденсаторі	- 3,43 кПа;
- витрата води охолодження	- 34800 м <sup>3</sup> /год;
- кратність охолодження	- 61...75;
- розрахункова температура охолодження	- 12° С;
- питоме теплове навантаження	- 37 кВт/м <sup>2</sup>
- середньорічний (за 2004 р.) вакуум	- 9,21 кПа;
- середній розрахунковий коефіцієнт теплопередачі	- 1990 Вт/м <sup>2</sup> ·с;
- середньорічна температура води на вході	- 22,6° С;
- середньорічна температура води на виході	- 31,0° С;
- площа поверхні охолодження	- 15240 м <sup>2</sup> ;
- діаметр трубок	- 28/26 мм;
- матеріал трубок	- МНЖ 5-1;
- кількість трубок	- 19592 шт;
- довжина одного ходу трубок	- 8850 мм;
- кількість ходів води охолодження	- 2;
- гідравлічний опір	- 42,3 кПа.

### **Система дозування ОЕДФК**

Для подачі ОЕДФК в циркуляційний канал ЗуТЕС передбачена система дозування, див. рис. 5.3. Основними її компонентами є два баки – один концентрованого розчину, а другий – робочого. З другого баку робочий розчин насосом-дозатором подається в чашу градірні № 1. Місячна середня витрата ОЕДФК становить 3,5-4,5 т.

### **5.3. Охолоджувачі ЗуТЕС**

Тут представлено короткий огляд конструкцій, технічних характеристик та принципів роботи основних охолоджувачів ЗуТЕС.

#### **Градірні**

Основними охолоджувачами ЗуТЕС є дві протипоточні плівко-крапельні залізобетонні баштові гіперболічні градірні. Вони служать для зниження температури ОВ. Середньосезонні перепади



температури на градирнях такі:

- $\Delta t_{\text{літо}}$	- 7,8° C;
- $\Delta t_{\text{осінь}}$	- 8,8° C;
- $\Delta t_{\text{зима}}$	- 12,4° C;
- $\Delta t_{\text{весна}}$	- 11,7° C;

Продуктивність однієї градирні становить 80-100 тис. м<sup>3</sup>/год.

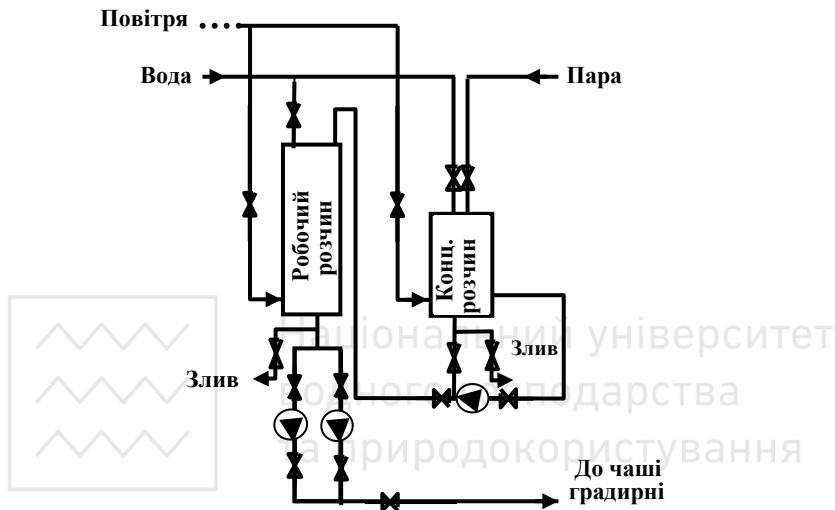


Рис. 5.3. Схема системи дозування ОЕДФК

### Бризкальні басейни

При пуску станції була лише одна градирня продуктивністю 100 тис. м<sup>3</sup>/год, яка не забезпечувала охолодження всієї оборотної води (150 тис. м<sup>3</sup>/год), тому на Зуївській ТЕС було збудовано три секції бризкальних басейнів (ББ).

Постійна робота ББ повинна забезпечити зниження температури циркуляційної води:

- $\Delta t_{\text{літо}}$	- 11,1° C;
- $\Delta t_{\text{осінь}}$	- 11,1° C;
- $\Delta t_{\text{зима}}$	- 17,9° C;
- $\Delta t_{\text{весна}}$	- 15,2° C.

Загалом циркуляційна система охолодження КТ повинна забезпечити умови при яких вакуум в КТ буде не нижчий 4 кПа, що відповідає температурі насиченої пари 29° C. Якщо прийняти перепад



температури між гарячою та холодною сторонами у трубках КТ  $5^{\circ}\text{C}$ , то це відповідає температурі ОВ  $24^{\circ}\text{C}$ . Отже, максимальна температура на виході з КТ не повинна перевищувати  $24...26^{\circ}\text{C}$ .

У першій пусковій черзі працювала одна градирня і ББ. Їх сумарна продуктивність становила  $Q = 139 \text{ тис. м}^3/\text{год}$  і при повному навантаженні блоків не забезпечувала охолодження всієї витрати оборотної води. Для компенсації нестачі витрати була розібрана частина бетонної перегородки між відвідним та підвідним каналами у точці входу в підвідний канал охолодженої води з бризкального басейна, рис. 5.2.

Таким чином, при нестачі витрати тепла вода відвідного каналу змішувалась з найхолоднішою у цьому місці водою підвідного каналу, поверталась у БНС і поповнювала нестачу. Згаданий режим системи виникає лише тоді коли працює чотири блоки. При відключенні одного чи декількох блоків, коли витрата води на БНС знижується, а продуктивності градирні і ББ залишаються незмінними, робиться перелив частини води у відвідний канал і вона повторно охолоджується, що веде до зниження температури ОВ.

#### **5.4. Освітлювачі, їх будова та робота**

На даний час в режимі підживлення працюють освітлювач ВТИ-1000 та ВТИ-400 і максимальний об'єм освітленої води підживлення сягає  $1400 \text{ м}^3/\text{год}$ . У 2005 р. ввели в дію освітлювач ВТИ-1000, який включили в байпасний режим (з каналу в канал). Технічні характеристики ВТИ-1000 подані нижче.

##### ***Будова освітлювача ВТИ-1000***

Освітлювач ВТИ-1000 продуктивністю  $1000 \text{ м}^3/\text{год}$ , рис. 5.4, виготовлено у вигляді сталюого циліндра, що встановлений на кільцевій опорі. Верхня циліндрична частина корпусу діаметром  $1800 \text{ мм}$  з'єднана конічним переходом з нижньою циліндричною частиною діаметром  $6000 \text{ мм}$ , яка закінчується конічним днищем. У конічному днищі тангенціально змонтовано сопловий прилад, який забезпечує підвід води до освітлювача. Керування сопловим приладом ручне.

В середині освітлювача розташований шламоушільнювач, що є циліндром з діаметром  $7500 \text{ мм}$ , він закінчується конусом з відрізним трубопроводом  $Dу150$ , який служить для виведення шламу. Верхня частина шламоушільнювача також переходить у конус, з якого відводиться частина освітленої води. Над шламоушільнювачем, всередині освітлювача, знаходиться повітроохолоджувач.



### Технічні показники освітлювача ВТИ-1000

Продуктивність: - розрахункова	- $1000 \text{ м}^3/\text{год}$ ;
- максимальна	- $1250 \text{ м}^3/\text{год}$ ;
загальний геометричний об'єм	- $2127 \text{ м}^3$ ;
площа поперечної зони контактного середовища і зони освітлення	- $210 \text{ м}^2$ ;
висота зони контактного середовища	- $4,9 \text{ м}$ ;
висота зони освітлення	- $2,5 \text{ м}$ ;
час перебування води в освітлювачі	- $2,13 \text{ год}$ ;
швидкість в зоні контактного середовища	- $4,85 \text{ м/год}$ .

### Робота освітлювача ВТИ-1000

Вода, що обробляється, подається у відокремлювач повітря, де завдяки зміні напрямку потоку води та її швидкості видаляється повітря. З відокремлювача повітря вода подається у нижню конусну частину освітлювача. У нижній частині освітлювача, умовно названій

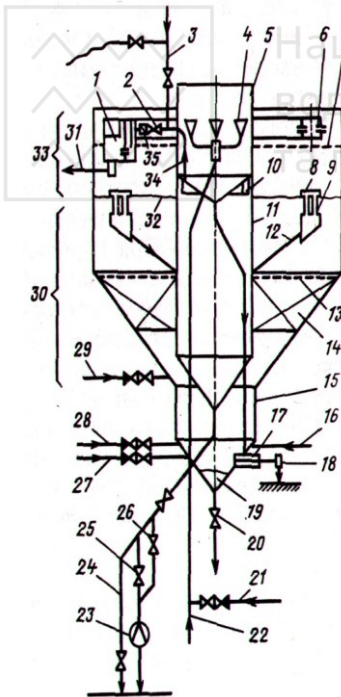


Рис. 5.4. Будова освітлювача марки ВТИ-1000И для вапнування води.

1 – розподільчий пристрій; 2 – засувка «відсікання»; 3 – вода для промивки колектора шламоушільнювача; 4 – розподільча система повітровідокремлювачів; 5 – повітровідокремлювач; 6 – кільцевий жолоб; 7 – верхня горизонтальна решітка; 8 – шламоприймаючі труби; 9 – шламоприймальні вікна; 10 – перфорований колектор; 11 – шламоушільнювач; 12 – шламовідвідні труби; 13 – горизонтальна решітка; 14 – вертикальна перегородка; 15 – камера змішування води і реагентів; 16 – скид промивної води з механічних фільтрів; 17 – ввід води в освітлювач; 18 – регулюючий пристрій; 19 – грязевик; 20 – лінія періодичної продувки грязевика; 21, 28 – подача коагулянта; 22 – вихідна вода; 23 – вимірвальна шайба; 24 – лінія опорожнення шламоушільнювача; 25, 26 – лінії продувки; 27 – подача вапняного молока; 29 – подача поліакриламідів; 30 – зона контактного середовища; 31 – вихід освітленої води; 32 – верхня границя завислого шару; 33 – зона освітленої води; 34 – відвід води з шламоушільнювача у розподільчий пристрій;

35 – дросельна заслінка



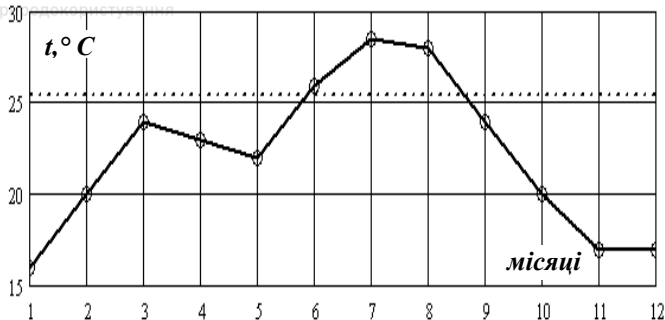
зоною реакції, протікають основні процеси осідання. В середній частині освітлювача, умовно названій зоною зашламлення, утворюються кристалічні зародки, які збільшуються за розмірами та починають осідати у вигляді осаду. В цій зоні відбувається утворення шламу та шламового фільтра у вигляді завислого шару, висота якого змінюється залежно від навантаження, якості води і доданих реагентів. Шламовий фільтр суттєво впливає на якість освітлення води. При порушенні шламового режиму підвищується вміст завислих частинок в освітленій воді та погіршується її прозорість. Частина води, що обробляється, разом зі шламом потрапляє у шламоущільнювачі, де шлам відділяється від води. Шлам осідає в кінцічному днищі, ущільнюється та видаляється в дренаж лінією неперервної продувки. Освітлена вода через отвори у збірному жолобі шламоущільнювача подається трубою до розподільного приладу, а далі у збірний жолоб освітлювача, де змішується з основним потоком очищеної води. Укрупнений шлам видаляється періодичною продувкою.

### 5.5. Якість води підживлення та оборотної

В процесі експлуатації охолоджувальних систем оборотного водопостачання з градирнями внаслідок концентрування солей твердості та видалення в градирях вугільної кислоти, досягається пересичення води карбонатом кальцію, що призводить до утворення відкладень на трубках конденсаторів і елементах зрошувача градирні.

Відкладення викликають погіршення теплообміну і вакууму в конденсаторах, перевитрату палива, виникає потреба у хімічних очистках конденсатора, але це не вирішує проблеми, оскільки між чистками вакуум знижений, а самі чистки вимагають зупинки блоків і втрат вироблення енергії. Одним із ефективних методів запобігання забрудненню трубок конденсаторів є зменшення концентрації карбонату кальцію у циркуляційній воді до величини, що не викликає її перенасичення, шляхом вапнування та коагуляції.

Основна мета вапнування з коагуляцією полягає у зниженні карбонатної лужності води з одночасним видаленням вільної вугільної кислоти та кальцію. Надійна робота освітлювачів дозволяє знизити концентрацію іонів кальцію до  $0,6...0,8 \text{ мг-екв/дм}^3$ , що значно зменшує перенасичення води  $\text{CaCO}_3$  і разом із стабілізаторами твердості води типу фосфонових кислот забезпечує практично безнакипний режим експлуатації ОСО. Для забезпечення оптимального режиму роботи освітлювачів важливо знати якість основних видів води, що використовуються у системі. Джерелами води підживлення ЗуТЕС є Зуївське водосховище та р. Кринка.



**Рис. 5.5.** Залежність температури оборотної води,  $^{\circ}\text{C}$ , від номера місяця. Пунктиром позначена допустима температура оборотної води, достатня для забезпечення нормативного вакууму в КТ

Параметри якості оборотної води подані в табл. 5.1, а води підживлення ОСО з р. Кринка у табл. 5.2. З табл. 5.1 бачимо, що температура оборотної води у червні-серпні перевищує нормативну, що призводить до зниження вакууму в КТ і зменшення ККД блоків ЗуТЕС (рис. 5.5).

**Таблиця 5.1**

Параметри якості оборотної води

Місяць	$L_{\text{заг}}, \text{мг-екв/дм}^3$	$t^{\circ}\text{C}$	$p\text{H, од}$	$\text{СТ, мг/дм}^3$	$\text{CO}_3^{2-} \cdot 10^{-4}, \text{мг-іон/дм}^3$	$\text{Ca}^{2+} \cdot 10^{-3}, \text{г-іон/дм}^3$	$\text{Mg}^{2+} \cdot 10^{-3}, \text{г-іон/дм}^3$	$\text{SO}_4^{2-}, \text{мг/дм}^3$	$\mu$	$\text{ОЕДФК, мг/дм}^3$
1	6,4	16	8,47	660	1,85	4,0	6,0	1988	0,079	1,45
2	7,0	20	8,42	460	1,95	3,5	4,8	1536	0,076	1,55
3	7,0	24	8,58	430	2,98	4,0	5,1	1590	0,074	1,30
4	6,6	23	8,78	435	4,34	3,8	5,1	1540	0,077	1,10
5	6,3	22	8,64	505	3,13	3,6	6,0	1502	0,084	1,30
6	6,9	26	8,91	470	6,23	4,0	4,9	1446	0,074	2,00
7	7,2	28,5	9,00	477	7,90	4,2	4,4	1400	0,068	2,20
8	7,2	28	9,02	390	8,16	3,7	4,3	1296	0,068	1,90
9	7,8	24	9,01	400	8,05	3,8	4,8	1270	0,068	2,60
10	8,0	20	9,11	387	9,44	3,8	4,2	1178	0,069	2,60
11	7,9	17	9,00	427	7,60	3,5	4,4	1243	0,069	2,50
12	8,0	17	8,87	443	5,45	4,0	4,4	1376	0,072	2,60





Перевищення температури оборотної води зумовлене незадовільною роботою системи охолодження внаслідок нештатного режиму роботи градирень та ББ. Однією з причин недоохолодження градирень може бути забруднення листів зрошувача відкладеннями, внаслідок чого зменшується віддаль між листами зрошувача, зростає аеродинамічний опір градирні та погіршується подача повітря, що призводить до зменшення охолоджуючої здатності градирень.

**Таблиця 5.2**

Параметри якості води підживлення із Зуївського водосховища

Місяць	$L_{заг},$ $мг-екв/дм^3$	$t^{\circ}C$	$pH, од$	$СГ, мг/дм^3$	$CO_3^{2-} \cdot 10^{-4}$ $мг-іон/дм^3$	$Ca^{2+} \cdot 10^{-3}$ $г-іон/дм^3$	$Mg^{2+} \cdot 10^{-3}$ $г-іон/дм^3$	$SO_4^{2-},$ $мг/дм^3$	$\mu$
1	6,0	5	7,91	193	2,61	2,9	2,1	675	0,036
2	6,0	6	7,93	187	2,74	2,9	2,1	571	0,033
3	5,9	7	7,97	164	2,99	3,0	2,0	605	0,031
4	5,5	12	7,97	153	5,09	2,8	2,0	586	0,031
5	4,8	16	7,77	199	1,94	2,4	2,2	575	0,030
6	5,0	20	7,85	175	2,72	2,6	2,0	619	0,031
7	5,5	22	7,92	191	3,67	2,7	2,2	624	0,031
8	5,4	22	8,38	174	4,56	2,6	2,2	537	0,034
9	4,9	19	8,10	182	4,65	2,6	1,9	536	0,032
10	5,1	14	8,08	170	4,16	2,5	2,0	535	0,034
11	5,5	11	8,00	182	3,48	2,7	2,0	565	0,035
12	5,6	5	7,99	194	2,95	2,9	1,9	579	0,037

### 5.6. Оцінка стану ОВ щодо карбонатних відкладень

В охолоджувальній системі оборотного водопостачання вода нагрівається і випаровується, внаслідок чого підвищується її солевміст. Загальна жорсткість ОВ до включення осв. № 4 в ОСО ЗуТЕС становила  $17...20$   $мг-екв/дм^3$ , а коефіцієнт перенасичення щодо  $CaCO_3$  досягав значення від 20 до 150, що призводило до утворення карбонатних відкладень на теплообмінному обладнанні. При такій концентрації солей жорсткості ОВ здатна до виділення карбонатів і тому необхідно оцінити її стан насичення.



### **Розрахунок перенасичення оборотної води за $\text{CaCO}_3$**

Перенасичення води розраховується за формулою [68]:

$$G_{cr}(t) = \frac{K_1(t) \cdot K_2(t) \cdot (\text{Ca}^{2+}) \cdot (\text{CO}_2(t))}{L_{\text{CaCO}_3}(t) \cdot (H^+)^2} \quad (5.1)$$

де  $K_1(t)$ ,  $K_2(t)$  – термодинамічні константи рівноваги реакцій дисоціації вугільної кислоти першої і другої ступеней, залежні від температури;  $(\text{Ca}^{2+})$ ,  $(\text{CO}_2)$  – активності відповідних компонент. Враховано, що активність диоксиду вуглецю у воді є функцією від температури води;  $L_{\text{CaCO}_3}(t)$  – добуток розчинності  $\text{CaCO}_3$ , залежний від температури.

Результати розрахунків показані в табл. 5.3 і на рис. 5.8.

**Таблиця 5.3**

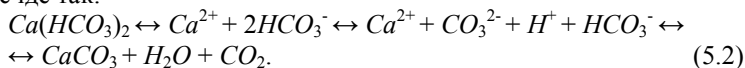
Помісячі значення коефіцієнтів перенасичення ( $G_{кр}$ ) і Ланжельє ( $I_L$ )

Місяць	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$G_{кр}$	17,8	15,4	25,7	36,0	22,9	54,2	75,2	69,3	75,4	96,9	68,4	57,8
$I_L$	0,98	0,92	1,15	1,29	1,07	1,47	1,63	1,59	1,63	1,74	1,58	1,50

### **Залежність коефіцієнта перенасичення за $\text{CaCO}_3$ від температури**

Залежність коефіцієнта перенасичення води за карбонатом кальцію від температури визначається кількома факторами. Серед них найважливіші такі:

1. Зміна константи дисоціації вугільної кислоти другого ступеня при нагріванні-охолодженні води. При температурі до  $70^\circ \text{C}$  цей процес іде так:



2. Зниження розчинності  $\text{CO}_2$  при нагріванні охолоджуючої води з подальшим видаленням  $\text{CO}_2$  у градирні і бризкальних басейнах. Нестача  $\text{CO}_2$  викликає перенасичення ОВ по  $\text{CaCO}_3$  з подальшим виділенням твердого карбонату кальцію в ОВ.

Таким чином, в результаті нагріву охолоджуючої води рівноважні реакції відповідно до рівняння (5.2) зміщуються вправо, що



приводить до росту концентрації карбонатного іона  $CO_3^{2-}$  у воді до величини, достатньої для створення пересичення щодо  $CaCO_3$ .

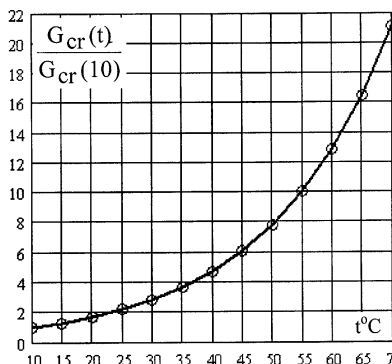


Рис. 5.7. Залежність відносного перенасичення від температури води

На рис. 5.7 показана залежність перенасичення оборотної води від температури відносно того, що існує при температурі  $10^\circ C$ . З рис. 5.7 бачимо, що при нагріванні води в КТ до  $50^\circ C$  перенасичення збільшується у **вісім разів** порівняно з існуючим при температурі  $10^\circ C$ . Таким чином, ріст температури оборотної води в КТ збільшує перенасичення щодо карбонату кальцію, а це веде до збільшення швидкості росту відкладень на трубних пучках КТ порівняно

з циркуляційним каналом або градирнею. Тому при плануванні стабілізаційних заходів з використанням інгібіторів відкладень важливо враховувати реальну температуру пристінного шару води у трубках КТ, де вона на  $3...5^\circ C$  вища від температури у ядрі потоку.

#### **Основні фактори, що контролюють карбонатні відкладення на поверхнях теплообміну**

Швидкість росту відкладень залежить не лише від перенасичення розчину, а й від стану поверхонь та швидкості потоку в теплообмінниках. Процес утворення відкладень складається з кількох етапів:

- досягнення критичного перенасичення у пристінковому шарі трубок ТО;
- кристалізація на поверхні трубок;

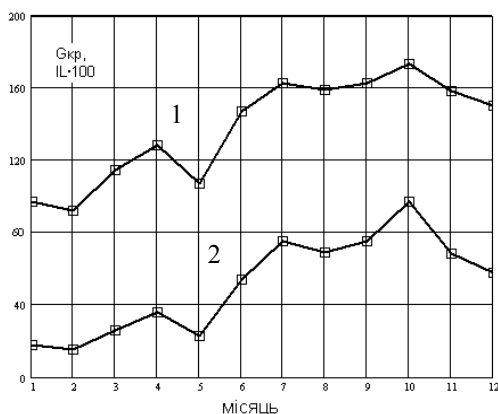


Рис. 5.8. Залежність індексів перенасичення ( $G_{кр}$ , крива 1) і Ланжельє ( $I_L$ , крива 2) від часу



- структурні перетворення відкладень на поверхні;
- гідродинамічна ерозія відкладень.

Рівняння для швидкості росту відкладень має вигляд [28; 118]:

$$\frac{dM}{dt} = k_{кр} \cdot [Ca^{2+}] \cdot [HCO_3^-] + \sum_i R_i + a \cdot \frac{\tau_{mp}(V)}{\tau_{кр}} \cdot \frac{1}{1 + e^{-bt}}, \quad (5.3)$$

де  $k_{кр}$  – кінетична константа кристалізації;  $R_i$  – швидкість росту відкладень завдяки іншим факторам;  $a$ ,  $b$  – коефіцієнти;  $\tau_{mp}(V)$  – дотичні сили гідродинамічного тертя, які залежать від швидкості;  $\tau_{кр}$  – критична міцність відкладень;  $V$  – усереднена швидкість потоку.

Застосування *ОЕДФК* стабілізує оборотну воду (зниження константи  $k_{кр}$ ), а також, диспергує колоїдну речовину КЗ, зменшує  $\tau_{кр}$  та гальмує подальші відкладення  $CaCO_3$ . Гідродинамічне розмивання відкладень залежить від величини  $\tau_{тр}(V)/\tau_{кр}$ . У теплообмінниках з високою швидкістю потоку чи з пульсуючим потоком, особливо у випадку застосування диспергантів, відкладення можуть руйнуватись, і їх швидкість росту може знижуватись до прийнятної величини.

Отже, чистоту трубок КТ в ОСОВ можна підтримувати завдяки:

- стабілізації оборотної води інгібіторами типу *ОЕДФК*;
- застосуванню диспергантів;
- збільшенню швидкості потоку води у трубках КТ та її турбулізації (пульсуючий режим течії).

## 5.7. Аналіз режиму стабілізації оборотної води ОСО ЗуТЕС

ОСО ЗуТЕС підживлюється водою з Зуївського водосховища з загальною жорсткістю  $C_{тв} = 8...9 \text{ мг-екв/дм}^3$ , загальною лужністю  $C_{л} = 5...6 \text{ мг-екв/дм}^3$ , концентрацією сульфатів  $500...600 \text{ мг/дм}^3$  та загальним солевмістом близько  $1500 \text{ мг/дм}^3$ . Роль продувки відіграє використання оборотної води на потреби золошлаковидалення з витратою  $250...350 \text{ м}^3/\text{год}$ , що дозволяє підтримувати відносно невисокий коефіцієнт випарювання оборотної води на рівні  $k = 3...4$ . При проектуванні ЗуТЕС була врахована здатність води підживлення до утворення відкладень, тому з метою запобігання цьому процесу запропоновано воду підживлення освітлювати, знижуючи в ній концентрацію іонів основного малорозчинного компонента  $Ca^{2+}$  до прийнятної величини. З пуском в експлуатацію другої градирні та впровадженням байпасного освітлення оборотної води на освітлювачі № 4 інтенсивність кристалізації збільшилась, тому виникла потреба



проаналізувати існуючий режим роботи ОСО ЗуТЕС та розробити алгоритм його оптимізації.

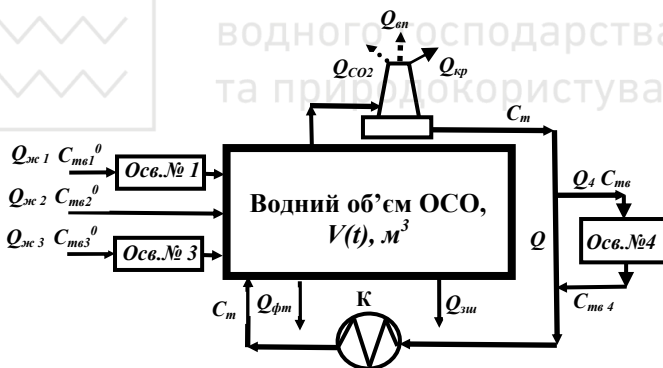
Слідуючи [6; 56; 58], сформулюємо кінетичну модель для солей твердості ОСОВ, в основу якої покладено:

1) водно-сольовий баланс оборотної води з урахуванням можливої зміни водного об'єму системи – рис. 5.9;

- динаміку концентрації малорозчинних компонентів, за яку приймається сумарна,  $z\text{-іон}/\text{дм}^3$ , концентрація іонів кльцію.

Далі базуючись на співвідношеннях (4.17-4.22), враховуємо, що оборотна система ЗуТЕС має ряд особливостей, які у такій схемі розрахунку не відображені. Зокрема:

- система охолодження ЗуТЕС практично безстічна в тому розумінні, що продувки ОСО як такої не має; коефіцієнт випарювання підтримується на рівні  $k = 2,7 - 4,0$  відборами оборотної води з каналу на потреби системи золошлаковидалення та фільтрацією; вода підживлення подається в ОСО через два освітлювачі (№ 1 та № 3) з витратами  $Q_{ж1}$  та  $Q_{ж3}$ , а також оминаючи їх, витрату цього потоку позначимо  $Q_{ж2}$ ,  $\text{м}^3/\text{год}$  (рис. 5.9);



**Рис. 5.9.** Схема потоків в охолоджувальній системі оборотного водопостачання ЗуТЕС.  $Q$  – витрата циркуляційного потоку;  $Q_{ж}$ ,  $Q_{вп}$ ,  $Q_{шт}$ ,  $Q_{кр}$ ,  $Q_{фм}$  – витрати потоків підживлення, випарювання, золошлаковидалення, краплинного виносу та фільтрації,  $\text{м}^3/\text{год}$ ;  $Q_{CO_2}$  – потік дегазації  $CO_2$ ,  $\text{моль}/\text{дм}^3$ ,  $Q_{вп} = Q_{шт} + Q_{кр} + Q_{фм}$  – потік виносу солей жорсткості з ОСОВ, КТ – конденсатори турбін.  $Q_4$  – витрата потоку через освітлювач № 4

- починаючи з травня 2005 року, в ОСО задіяно освітлювач № 4, який працює за байпасною схемою (з каналу в канал);



- структура потоку  $Q_{ж2}$  складна, туди входять води з водосховища, промзливної каналізації, очищені замазучені стоки та інші, витрата та якість яких контролюються лише періодично.

Перелічені особливості слід відобразити у розрахунковій схемі, зокрема, концентрація солей твердості у воді підживлення для ЗуТЕС представляється як зважене середнє за всіма каналами підживлення

$$C_{мс}^0(t) = \sum_{s=1}^3 \frac{Q_{жс}(t)}{Q_{жс}(t)} \cdot C_s^0(t), \quad Q_{жс}(t) = \sum_{s=1}^3 Q_{жсs}(t), \quad (5.4)$$

де  $Q_{жсs}(t)$ ,  $C_{жсs}(t)$  – витрата і концентрація солей твердості у s-му каналі живлення.

Внаслідок байпасного включення освітлювача № 4 змінюється доданок, що характеризує водообмін в ОСО. В умовах ЗуТЕС водообмін опишеться таким співвідношенням:

$$R_{во}(t) = \frac{1}{T_{жс}(t)} \cdot \left[ C_{мс}^0(t) - C_{мс}(t) \right] \cdot \left[ \frac{1}{\varphi(t)} + P_4(t) \cdot (1 - b_4(t)) \right], \quad (5.5)$$

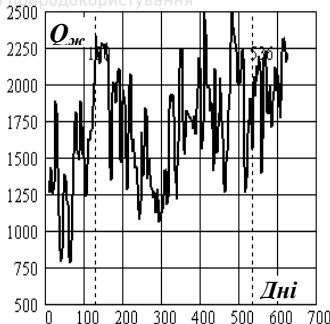
$$P_4(t) = \frac{Q_4(t)}{Q_{жс}(t)}, \quad b_4(t) = \frac{C_{мс4}(t)}{C_{мс}(t)}, \quad (5.6)$$

де  $Q_4(t)$  – витрата потоку через освітлювач № 4, що включений в каналі за байпасною схемою;  $C_{мс4}(t)$  – концентрація солей жорсткості (кальція) на виході з освітлювача № 4.

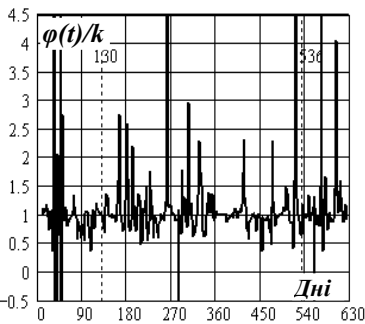
Для визначеності встановимо співвідношення між динамічним параметром  $\varphi(t)$  (4.18) та коефіцієнтом концентрування

$$k(t) = \frac{C_{Cl}(t)}{C_{Cl}^0(t)}. \quad (5.7)$$

Результат розрахунку відношення цих величин показаний на рис. 5.11. З нього випливає, що за даними спостереження в період з 01.01.05 р. до 18.10.06 р. динамічний параметр  $\varphi(t)$  відрізняється від коефіцієнта концентрування  $k(t)$  в оборотній воді більше ніж на 250%. Це свідчить про те, що ОСО ЗуТЕС впродовж періоду спостереження через “рваний” режим підживлення, рис. 5.11, працювала суттєво у нестационарному режимі [58]. На рис. 5.10 та 5.11 є дві мітки 130 та 536, що відповідають відліку з моменту початку спостереження (01.01.05 р). Перша мітка 130 день відповідає включенню в роботу освітлювача № 4 ( $Q=1000 \text{ м}^3/\text{год}$ ), який призначений знижувати кальцієву твердість (рис. 5.12) в оборотній воді. Друга мітка відповідає експерименту щодо контрольованого зниження дози інгібітора ОЕДФК.



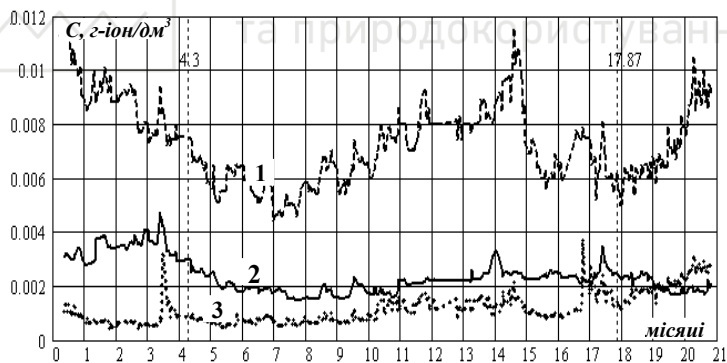
**Рис. 5.10.** Витрата потоку Зувської мічної параметра до коефіцієнта ОСОВ впродовж періоду концентрування. Період спостереження з 01.01.05 до жовтня 01.01.05 р. до 18.10.06 р.



**Рис. 5.11.** Відношення динамічного параметра до коефіцієнта ОСОВ впродовж періоду концентрування. Період спостереження з 01.01.05 до жовтня 01.01.05 р. до 18.10.06 р.

Бачимо, що обидві події практично не впливають на режим роботи ОСО.

Дані спостереження за концентраціями іонів кальцію, гідрокарбонатів та карбонатів показані на рис. 5.12.



**Рис. 5.12.** Концентрації гідрокарбонатних, крива 1, кальцієвих, крива 2 та карбонатних іонів, крива 3 ( $g\text{-ion}/dm^3$ ) в оборотній воді ЗуТЭС. Концентрація карбонатних іонів збільшена у п'ять раз. Перша мітка відповідає моменту включення освітлювача № 4, а друга – зниженню дози ОЕДФК. На горизонтальній осі вказаний час у місяцях від 01.01.05 р.

З цього рисунка випливає, що освітлювач № 4 знижує концентрацію кальцію в 1,7...2,2 рази, а концентрація гідрокар-



бонатних іонів, що спочатку зменшилася, відновлюється майже до попередніх значень. Ймовірною причиною росту концентрації кальцію та бікарбонатів є додавання неосвітленої води в канал, налагодження режиму дозування інгібітора, виділення  $CO_2$  при кристалізації  $CaCO_3$  та абсорбція вуглекислоти оборотною водою в градирнях.

Зауважимо, що на концентрацію карбонатних іонів включення освітлювача № 4 практично не вплинуло. Проте, з часом, їх концентрація почала збільшуватися пропорційно до росту  $pH$  оборотної води, а це призвело до збільшення її перенасичення щодо  $CaCO_3$  (рис. 5.13).

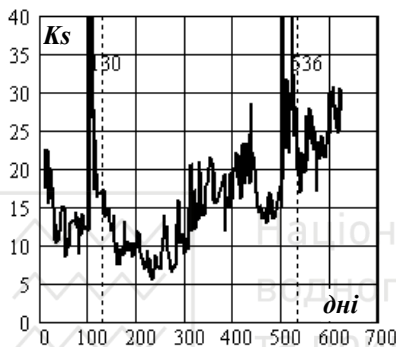


Рис. 5.13. Коефіцієнт перенасичення оборотної води, визначений з врахуванням іонних комплексів, кальцію і карбонатів

$$Ks = \frac{a_{Ca} \cdot a_{CO_3}}{L_{CaCO_3}}, \quad t = 20^\circ C$$

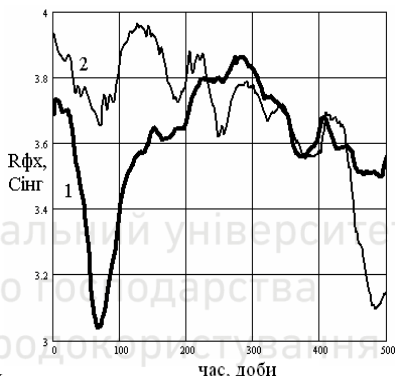


Рис. 5.14. Швидкість виділення твердого  $CaCO_3$   $Rfx$  (ум. од.) – крива 1; концентрація  $C_{in}$  інгібітора, крива 2, ( $mg/dm^3$ )

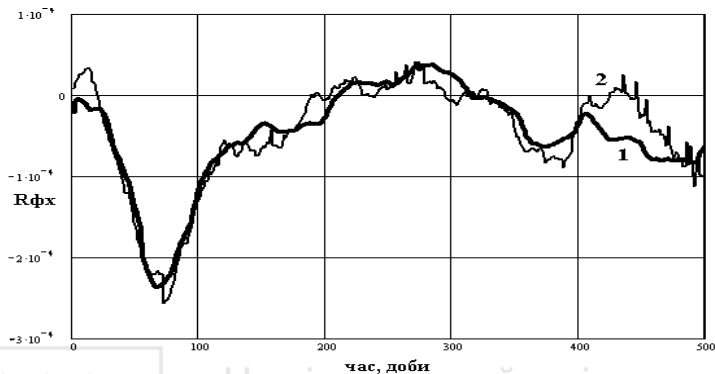
З рис. 5.13 бачимо, що впровадження осв. № 4 спочатку різко знизило перенасичення оборотної води щодо карбонату кальцію внаслідок майже двократного зменшення концентрації інгібітора через його поглинання освітлювачем, див. рис. 5.14, а починаючи з серпня 2005 р., після відновлення розрахункової концентрації інгібітора, перенасичення регулярно зростає (знизилося швидкість виділення  $CaCO_3$ ). На момент 536 доби спостереження (друга мітка) ми знизили концентрацію інгібітора на 17%, див. рис. 5.14, і отримали ріст швидкості виділення  $CaCO_3$ .

З рис. 5.12 слідує, що цей ріст корелює зі збільшенням  $pH$  оборотної води і концентрації карбонатних іонів, яке виникло внаслідок роботи того ж освітлювача. Отже, з однієї сторони





освітлювач № 4, зменшуючи концентрацію іонів кальцію, знижує перенасичення щодо  $\text{CaCO}_3$ , а з другої – спричиняючи ріст  $pH$ , збільшує перенасичення. У довгостроковій перспективі при збереженні режиму мінімізації продувки, перенасичення може вийти за допустимі межі для прийнятої концентрації інгібітора.



**Рис. 5.15.** Швидкість кристалізації  $\text{CaCO}_3$  ( $R_{fx}$ , моль/(м<sup>3</sup>·год)), визначена експериментально – крива 1 та швидкість кристалізації  $\text{CaCO}_3$  визначена за співвідношенням (4.24) – крива 2

Зауважимо, що саме інгібітор забезпечує відносно велике перенасичення при прийнятному рівні твердих відкладень, див. рис. 5.14, на якому показано швидкість виділення твердого  $\text{CaCO}_3$ . З рис. 5.14 випливає, що включення освітлювача № 4 (130 доба) призвело до певної стабілізації зміни швидкості карбонатних відкладень. З рис. 5.14 також видно, що швидкість виділення  $\text{CaCO}_3$  ( $R_{fx}$ ) та концентрація інгібітора ( $\text{ОЕДФК}$ )  $C_{\text{інг}}$  в основному корелюють між собою. Такий взаємозв'язок означає, що з підвищенням концентрації  $\text{ОЕДФК}$  зменшується швидкість переходу малорозчинного компонента у тверду фазу.

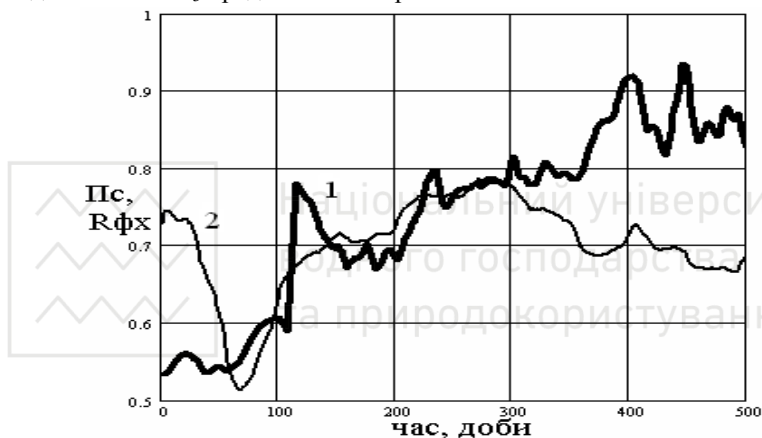
Змоделюємо швидкість виділення  $\text{CaCO}_3$ , використовуючи результати лабораторних досліджень кристалізації  $\text{CaCO}_3$  з гідрокарбонатних розчинів [28]. У розрахунках використано рівняння (4.24), а також кінетику  $H^+$  та  $\text{CO}_2$ . Результати співставлення експериментальних та модельних розрахунків показані на рис. 5.15. Бачимо, що відхилення розрахункових даних від експериментальних не перевищує 10%. Крім швидкості росту відкладень розглянемо ще один параметр, який характеризує стан ОВ. Його назовемо показником стабільності оборотної води [68].



$$Pc(t) = \frac{C_{ms}(t)}{\varphi(t) \cdot C_{ms}^0(t)} \cdot \{I + \varphi(t) \cdot P_4(t) [1 - b_4(t)]\} + \frac{T_{жс}(t)}{C_{ms}^0(t)} \cdot \frac{dC_{ms}(t)}{dt}, \quad (5.8)$$

$Pc(t)$  означимо як відношення частини концентрації іонів  $Ca^{2+}$ , що не випали в осад до їх концентрації, яка надходить з живильною водою. Перший доданок в (5.8) представляє частину концентрації кальцієвої твердості, що знаходиться у воді. Другий – частину, що осаджена в освітлювачі № 4, а третій – ту, що вноситься в ОСО внаслідок динамічних процесів у ній. В стаціонарному стані цей доданок рівний нулю.

Розрахунок показника стабільності за (5.8), а також швидкість виділення  $CaCO_3$  представлені на рис. 5.16.



**Рис. 5.16.** Показник стабільності води  $Pc$  (крива 1) та швидкість кристалізації  $Rfx$ , ум. од. (крива 2) ЗуТЕС вродовж 2005-2006 рр.

З нього випливає, що середня величина показника стабільності до включення осв. № 4 була біля 53%, а байпасне освітлення збільшило середній показник стабільності до 80%. Показник стабільності 80% означає, що лише 20% іонів  $Ca^{2+}$ , які приходять в ОСО з живильною водою, випадають в осад або суспендуються, інші залишаються в іонному стані чи осаджуються в освітлювачі.

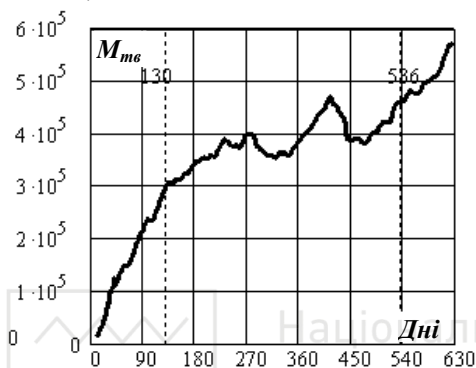
Протифазний хід кривих  $Pc$  та  $Rfx$  означає підвищення ступеня стабільності ОБ і відповідне зменшення швидкості виділення малорозчинних коїпонентів у тверду фазу. Використовуючи вирази (4.17), (4.20) та (5.8), розрахуємо масу твердого  $CaCO_3$ , що виділився (у тому числі суспендованого) в ОСО на поточний момент часу  $t$ :



$$M(t) = m_{CaCO_3} \cdot V \cdot \int_0^t R_{cr}(x) dx, \quad (5.9)$$

де  $m_{CaCO_3}$  – маса одного кіломоля карбонату кальцію,  $V$  – водний об'єм ОСОВ, рівний для ЗуТЕС 240 тис.  $m^3$ .

Результати розрахунку за (5.9) представлені на рис. 5.17. З нього бачимо, що накопичення відкладень до включення освітлювача № 4



**Рис. 5.17.** Маса твердого карбонату кальцію, кг, що виділився в оборотній воді ЗуТЕС впродовж 2005-2006 рр.

йшло більш високим темпом ніж після. Мінімальна швидкість накопичення  $CaCO_3$  спостерігалася в грудні 2005 – березні 2006 рр. Після цього процес ішов майже лінійно. Планове зниження на 17% концентрації ОЕДФК в каналі, яке відбулося після мітки 536 на рис. 5.17, пришвидшило накопичення твердого  $CaCO_3$ , практично у два рази.

Така поведінка свідчить про досягнення мінімально необхідної дози інгібітора для забезпечення 90% стабільності ОВ.

Загалом, до включення осв. № 4 за чотири з половиною місяці виділилося 300 т твердого карбонату кальцію, тоді як за наступні сімнадцять – 272 тонни, що в 4,2 рази менше кількості, яка була б за відсутності байпасного освітлення. Проте, робота освітлювача № 4 призвела також до негативного ефекту. Одночасно з осадженням солей твердості в ньому осаджується до 40% інгібітора. Щоб запобігти зменшенню концентрації інгібітора, необхідного для прийнятного рівня стабілізації оборотної води, його дозу довелося збільшити майже у два рази. Зважаючи на це, виникло завдання оптимізації схеми включення освітлювачів в ОСО станції так, щоб забезпечуючи показник стабілізації оборотної води на рівні 85...95% одночасно мінімізувати витрату інгібітора. Для цього необхідно було розробити алгоритм розрахунку дози інгібітора з врахуванням його поглинання байпасним освітлювачем та виконати розрахунки можливих схем включення освітлювачів.



## РОЗДІЛ 6

### ВИБІР ВАРІАНТІВ ПОМ'ЯКШЕННЯ ЖИВИЛЬНОЇ ТА ОБОРОТНОЇ ВОД ОСВІТЛЮВАЧАМИ

#### 6.1. Кінетичне рівняння для інгібітора та розрахунок його дози

Вода підживлення Зуївської ТЕС має загальну твердість в межах  $10-16$  мг-екв/дм<sup>3</sup>. Через це проектом станції було передбачено її спорядити чотирма освітлювачами - двома ВТИ-400 і двома ВТИ-1000. Освітлювачі включені в різних ділянках схеми і забезпечують:

- освітлювач № 2 – ВТИ-400, продуктивністю  $400$  м<sup>3</sup>/год, працює у схемі хімводоочистки (ХВО);

- освітлювачі № 1 – ВТИ-400, продуктивністю  $400$  м<sup>3</sup>/год та № 3 ВТИ-1000, продуктивністю  $1000$  м<sup>3</sup>/год, задіяні для часткового пом'якшення живильної води ОСО;

- освітлювач № 4 – ВТИ-1000, продуктивністю  $1000$  м<sup>3</sup>/год, працює на байпасі цирканалу для зниження жорсткості ОВ.

Освітлювач № 1 завантажений впродовж року приблизно на 40%, освітлювач, освітлювачі № 3 – на 80% і № 4 – на 93...95%. Завдяки роботі освітлювачів № 1 і № 3, кальцієва жорсткість оборотної води при твердості води Зуївського водосховища  $5...7,0$  мг-екв/дм<sup>3</sup> не перевищує  $4,5...6$  мг-екв/дм<sup>3</sup>. Після введення в дію байпасного осв. № 4 твердість знизилась до  $3,5...4,5$  мг-екв/дм<sup>3</sup>. Проте, крім позитивного ефекту, осв. № 4 приніс додаткову витрату ОЕДФК, оскільки внаслідок її поглинання він знизив концентрацію ОЕДФК майже на 40%. Внаслідок цього виникло завдання визначити такий варіант ввімкнення освітлювачів, щоб забезпечити прийнятний рівень стабілізації ОВ при мінімальній витраті ОЕДФК.

Нами була розроблена процедура розрахунку концентрації інгібітора необхідної для оперативного керування процесом виділення твердого СаСО<sub>3</sub> за умови байпасного освітлення ОВ. Розрахунок ґрунтується на кінетичному рівнянні, що встановлює зв'язок між динамікою водообміну в ОСО, процесами сорбції інгібіторів в оборотній воді СаСО<sub>3</sub> як у молекулярному, так і дисперсному станах і витратою води через освітлювач № 4.

Кінетичне рівняння для інгібітора має вигляд [69],

$$\frac{dCi}{dt} = Di - \frac{1}{T_c} \cdot \left\{ \beta \cdot [X(Ci) - X(0)] + Ci \cdot \left[ \frac{1 + \gamma(\phi - 1)}{\phi} + P_4 \cdot (1 - \delta_t) \right] \right\}, \quad (6.1)$$



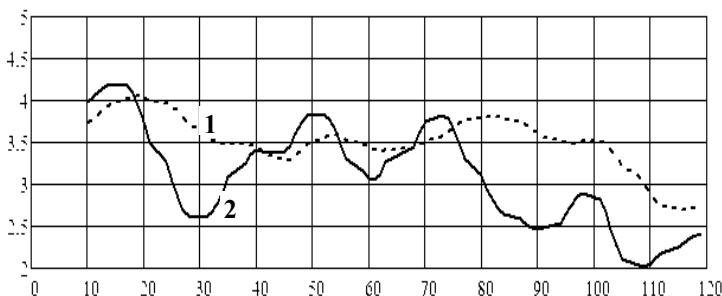
$D_i$  – доза інгібітора,  $г/(м^3 \cdot год)$ ;  $T_{жс}$  – період заміщення води в ОСО водою підживлення, год;  $[X(C_i) - X(0)]$  – кількість  $CaCO_3$ , г-моль/ $(м^3 \cdot год)$ , який завдяки сорбції інгібітора залишається в оборотній воді у молекулярному та дисперсному стані;  $\beta$  – **коефіцієнт сорбції інгібітора**, рівний кількості грамів інгібітора, що захоплюється одним грам-молем карбонату кальцію при його виділенні з оборотної води,  $г-інг./г-моль тв. CaCO_3$ ;  $C_i$  – бажана концентрація інгібітора в оборотній воді (така, що забезпечує заданий рівень стабільності ОВ),  $г/м^3$ ;  $\varphi$  – динамічний фактор, у стаціонарному режимі роботи ОСО, рівний коефіцієнту концентрування солей,

$$T_{жс}(t) = \frac{V(t)}{Q_{жс}(t)}; \varphi(t) = \frac{Q_{жс}(t)}{Q_{жс}(t) - Q_{вип}(t)}; P_4(t) = \frac{Q_4(t)}{Q_{жс}(t)}, \quad (6.2)$$

$V(t)$  – об'єм ОСО, для ЗуТЕС рівний 240 тис.  $м^3$ ;  $Q_{жс}(t)$ ,  $Q_{вип}(t)$  – витрати води на підживлення ОСО ( $1200 \dots 1800$ )  $м^3/год$  і випарювання з неї;  $Q_4(t)$  – витрати води через 4-й (байпасний) освітлювач ( $400 \dots 1000$ )  $м^3/год$ .

Зміст позначень  $\gamma$  і  $\delta_4$  такий:  $\gamma$  – **коефіцієнт виносу інгібітора з випареною водою**, рівний відношенню концентрації інгібітора у випарі до його концентрації в оборотній воді;  $\delta_4$  – **коефіцієнт проскоку інгібітора через освітлювач № 4**, рівний відношенню концентрації інгібітора після освітлювача до вхідної, безрозмірний.

Оскільки практично у всіх розрахунках ОСО використовуються рівноважні співвідношення ( $k$  замість  $\varphi$ ), нами на базі даних ОСО ЗуТЕС порівнюються величини  $k$  та  $\varphi$ . Результат показано на рис. 6.1.



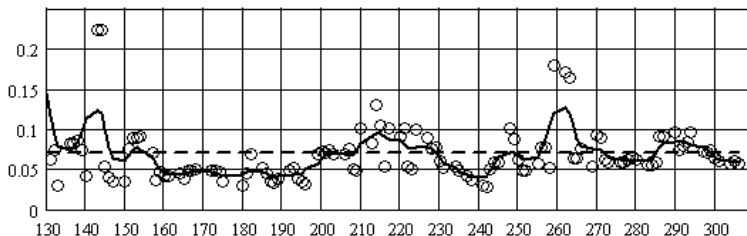
**Рис. 6.1.** Залежність коефіцієнта концентрування  $k$ , крива 1, та динамічного фактора  $\varphi$ , крива 2, від дня спостереження, починаючи з 10.01.2005 р.

Бачимо, див. рис. 6.1, що в умовах ЗуТЕС обидва параметри відрізняються між собою, особливо після 80-го дня спостереження, що



вказує на нестационарність режиму роботи ОСО. Навпаки, у проміжку між 40 та 75-тим днями ОСО працювала у стаціонарному режимі.

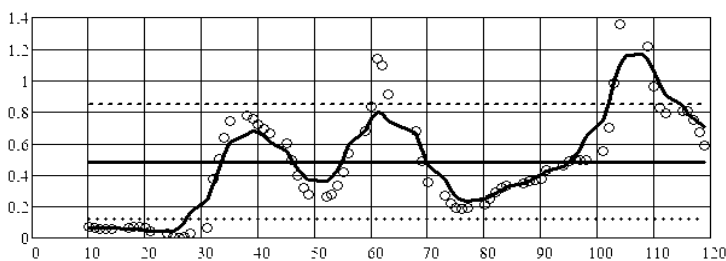
Експериментально було показано, що коефіцієнт захоплення ОЕДФК з випаром не перевищує 10%, практично знаходячись в межах похибки визначення концентрації. Його середнє значення рівне 7%. Результати цих визначення  $\delta_4$  показано на рис. 6.2.



**Рис. 6.2.** Залежність коефіцієнта проскоку  $\delta_4$  ОЕДФК від дня спостереження, починаючи з моменту включення байпасного освітлювача до 20.04.06 р. Горизонтальна штрихована лінія – *середнє значення рівне 0.07*

Бачимо, що освітлювач № 4 поглинає майже 93% інгібітора. З рис. 6.2 також випливає, що дисперсія параметра  $\delta_4$  більша 50%, що пов'язане з неповнотою та неточністю вимірювань.

Для повного означення рівняння (6.1) необхідно було визначити параметр  $\beta$ . Результат визначення  $\beta$  показаний на рис. 6.3.

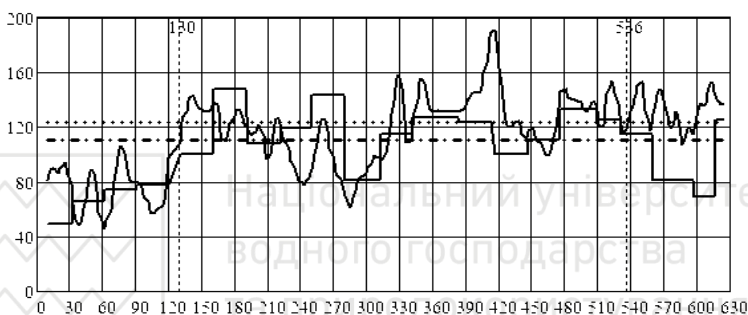


**Рис. 6.3.** Результат розрахунку коефіцієнта сорбції  $\beta$ , карбонатом кальцію. На вертикальній осі – величина  $\beta$ , кружки – результат прямого розрахунку за даними спостереження, крива – згладжені значення. На горизонтальній – дні спостереження, починаючи з 10.01.05р. до включення освітлювача № 4. Горизонтальна штрихована лінія – середнє значення  $\beta = 0.48 \text{ г інг./г-моль СаСО}_3$ . Відносна похибка визначення – 65%. Пунктирні лінії – границі дисперсії коефіцієнта сорбції  $\beta$



Бачимо, що середнє значення  $\beta = 0.48 \text{ г інг./г-моль } \text{CaCO}_3$ . Похибка визначення коефіцієнта сорбції  $\beta$ , яка рівна 65%, пояснюється похибками визначення параметрів якості води і відсутністю точних даних про величину витрати підживлення ОСО. Крім цього,  $\beta$  може змінюватися залежно від умов виділення твердого карбонату кальцію, наприклад, концентрації інгібітора, чи інших причин, що не враховуються при обробці даних.

Параметризувавши рівняння (6.1), у стаціонарному наближенні, розрахована добова доза ОЕДФК (кг/добу з розрахунку на 100% продукт), необхідна для досягнення 85% стабільності води в ОСО. Результат показаний на рис. 6.4.



**Рис. 6.4.** Гістограма – добова кількість ОЕДФК, кг/добу, що *дозується в канал ЗуТЕС*. Суцільна крива – розрахункові значення дози, що необхідна для забезпечення концентрації ОЕДФК, достатньої для 85% стабільності оборотної води. Штрихпунктирна лінія – середня доза між 130 і 536 днями роботи СТВ. Пунктирна лінія середня розрахункова доза. Мітки 130 та 536 відповідають включенню освітлювача № 4 і плановому зниженню концентрації ОЕДФК в каналі

Загалом, як бачимо з рис. 6.4, розрахункова і реальні дози в межах похибки визначення узгоджуються між собою за винятком планового зменшення дози ОЕДФК після 536-го дня, яке супроводжувалося різким зниженням рівня стабілізації оборотної води. Рівняння (6.1) дозволяє визначити частку кожного каналу втрат інгібітора в ОСО. Аналіз втрат ОЕДФК в ОСО показує, що 7% інгібітора втрачається з випареною водою, лише 18% інгібітора затрачається на стабілізацію відкладень, 40% поглинається освітлювачем № 4, що працює в байпасному режимі, а решта (близько 75% без байпасного освітлювання і 35% з байпасом) виводяться з ОСО водою продувки.



Рівноважну дозу ОЕДФК необхідну для стабілізації ОВ ЗуТЕС знаходимо поклавши  $dCi/dt = 0$ , тоді отримуємо,

$$Di = \frac{1}{T_{\text{жс}}} \cdot \left\{ \beta \cdot [C_{ca}(Ci) - C_{ca}(0)] + Ci \cdot \left[ \frac{1 + \gamma \cdot (\varphi - 1)}{\varphi} + P_4 \cdot (1 - \delta_4) \right] \right\}. \quad (6.3)$$

Позначення в (6.3) ті ж, що в (6.1). При розрахунках  $Di$  необхідно визначати максимальну кальцієву жорсткість води підживлення, враховуючи її структуру, оскільки частина води підживлення подається на освітлювачі, а частина проходить поза освітлювачем. Розрахунок кальцієвої жорсткості у цьому випадку необхідно виконувати за формулою (5.4).

## 6.2. Включення освітлювачів: “два на підживленні – один на байпасі” (“2+1”)

При такому включенні можливі два варіанти роботи освітлювачів. Перший – на байпасі працює осв. № 4, а осв. № 1 і № 3 обробляють воду підживлення (існуючий варіант), рис. 6.5.

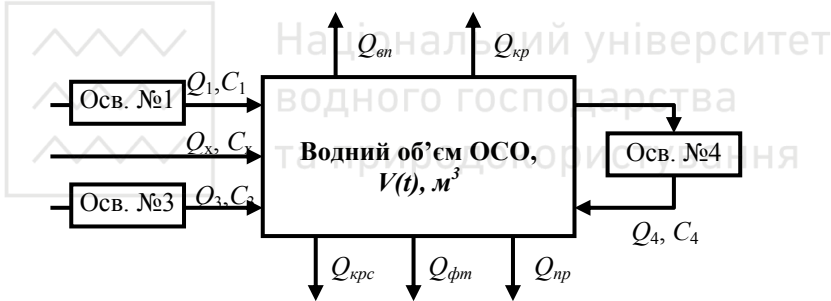


Рис. 6.5. Схема потоків охолоджуючої води “2+1 (осв. № 4)”

При такому варіанті приблизно 400...500 м³/год потрапляє у циркуканал, мимо освітлювачів № 1 і № 3. Другий варіант: на байпасі працює осв. № 1, а осв. № 3 і № 4 із загальною витратою 2000 м³/год включені на підживлювальну воду із загального колектора. Варіант дозволяє уникнути підживлення неосвітленою водою і знизити витрату ОЕДФК порівняно з першим.

### Розрахунок варіанта “2+1 (осв. № 4)”

Цей варіант діяв на станції на час досліджень. Розрахунок у цьому випадку базується на виразі (5.4), який враховує наявність потоку неосвітленої води, а також: витрату води через осв. № 4,  $Q_4 = 1000 \text{ м}^3/\text{год}$ ; кальцієву жорсткість неосвітленої води  $C_x = 3,2 \text{ г-іон}/\text{м}^3$ ; витрата неосвітленої води  $Q_x = 500 \text{ м}^3/\text{год}$ ; загальна витрата освітленої води  $Q_{13} = 1300 \text{ м}^3/\text{год}$ .





Для максимальної концентрації кальцієвої жорсткості при коефіцієнті стабільності 0,85 маємо, див. (5.4):

$$\max(C_{can}) = (0,75 \cdot 125 + 3,2 \cdot 50) \cdot 0,85 / [175 \cdot (1/3 + 100 / 175 \cdot 0,68)] = 1,71 \text{ г-іон/м}^3.$$

$$\max(C_{can}) = 3,42 \text{ г-екв/м}^3.$$

При такому варіанті реальна величина кальцієвої жорсткості в каналі знаходиться в межах 4...5 мг-екв/дм<sup>3</sup>. Розрахунок необхідної дози ОЕДФК в цьому випадку виконуємо, за виразом (6.2) з врахуванням байпасного осв. № 4, а також змішаного складу води підживлення. Тому, перш ніж приступати до розрахунку витрата інгібітора, визначимо середню кальцієву жорсткість води підживлення:

$$C_o = (0,75 \cdot 125 + 3,2 \cdot 50) / 175 = 1,45 \text{ г-іон/м}^3.$$

При цій жорсткості води підживлення витрата ОЕДФК в режимі включення “2+1(4)”:

$$Di = (7,29 \cdot 10^{-3}) \cdot \{2,5 \cdot 0,23 + 3,6 \cdot [(1/3 + 100/175 \cdot 0,93)]\} = 2,69 \cdot 10^{-2} \text{ г/(м}^3 \cdot \text{год)}.$$

$$Di = 4,65 \text{ т/міс.}$$

Отже, за варіантом “2+1 (осв. № 4)” максимальна кальцієва жорсткість оборотної води в каналі не більша 3...4 г-екв/м<sup>3</sup>, а витрата ОЕДФК – до 4,6...5 т/міс.

#### Розрахунок варіанту “2+1 (осв. № 1)”

У цьому випадку розрахунковий варіант схожий на попередній, але відрізняється тим, що унеможливується підживлення системи неосвітленою водою та зменшується кількість води, що обробляється байпасним освітлювачем, рис. 6.6.

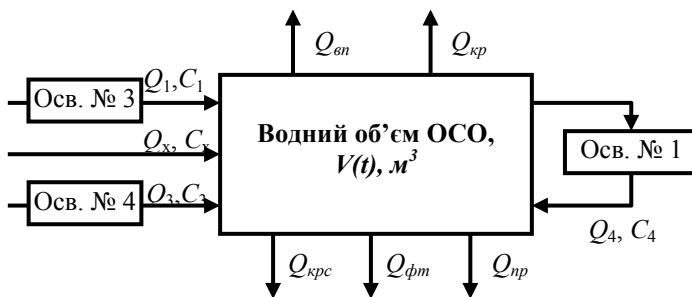


Рис. 6.6. Схема потоків охолоджуючої води “2+1 (осв. № 1)”



Розрахуємо максимальну кальцієву жорсткість води в каналі:

$$\max(C_{can}) = 0,75 \cdot 0,85 / [1/3 + 30/175 \cdot 0,68] = 1,42 \text{ г-іон/м}^3.$$

$$\max(C_{can}) = 2,8 \text{ г-екв/м}^3.$$

Відповідно, витрата *ОЕДФК* в цьому випадку буде рівною:

$$Di = (7,29 \cdot 10^{-3}) \cdot \{2,5 \cdot 0,112 + 4 \cdot [1/3 + 30/175 \cdot 0,93]\} = \\ = 1,64 \cdot 10^{-2} \text{ г/(м}^3 \cdot \text{год)}.$$

$$Di = 2,83 \text{ т/міс.}$$

Отже, за варіантом “2+1 (осв. № 1)” максимальна кальцієва жорсткість оборотної води в каналі  $3...3,2 \text{ г-екв/м}^3$ , а витрата *ОЕДФК* до  $2,83 \text{ т/міс.}$  Отримані параметри роботи освітлення і дозування інгібітора кращі від переднього.

### 6.3. Включення освітлювачів: “нуль на підживленні – два на байпасі” (“0+2”)

Варіант “0+2 (осв. № 3 і № 4)” відповідає *подачі неосвітленої води* в канал і роботі осв. № 3 і № 4 на байпасі каналу, рис. 6.7. Цей варіант можна розглядати як варіант роботи в зимовий період, коли низька температура води підживлення спричиняє значну перевитрату реагентів на освітлювачах.

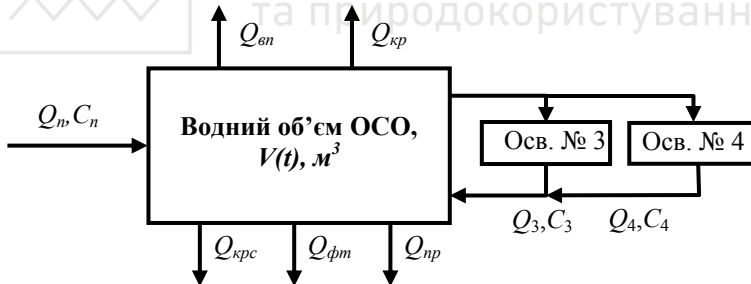


Рис. 6.7. Схема “0+2 (осв. № 3 і № 4)” потоків охолоджуючої води  
Зуївської ТЕС

Можна показати, що при температурі освітлюваної води біля  $6^\circ \text{C}$  для забезпечення швидкості процесу освітлення такої ж, як влітку (при температурі  $25...30^\circ \text{C}$ ), необхідно було б збільшувати концентрацію реагентів у  $3,5...4,5 \text{ рази}$ , що на практиці неможливо. Тому, частково збільшивши концентрацію реагентів, сповільнюють процес і знижують продуктивність освітлювача. Інакше кристалізація  $\text{CaCO}_3$  закінчується у циркуляції, збільшуючи концентрацію завислих речовин та інтенсивність утворення відкладень на технологічному



обладнанні.

У режимі “0+2 (осв. № 3 і № 4)” максимальна жорсткість підживлення рівна жорсткості води в Зуївському водосховищі, прийемо її рівною  $3,0 \text{ г-іон/дм}^3$ . Витрата *ОЕДФК* в цьому випадку буде рівною (рис. 6.7):

$$\max(C_{can}) = 3,0 / [1/3 + 200/175 \cdot 0,68] = 3,3 \text{ г-іон/м}^3.$$

$$\max(C_{can}) = 6,6 \text{ г-екв/м}^3.$$

$$Di = (7,29 \cdot 10^{-3}) \cdot \{2,5 \cdot 0,405 + 5,5 \cdot [1/3 + 200/175 \cdot 0,93]\} = 6,34 \cdot 10^{-2} \text{ г/(м}^3 \cdot \text{год)}.$$

$$Di = 11,0 \text{ т/міс}.$$

За цим варіантом отримуємо найбільшу витрату інгібітора, але економічність роботи визначається вартістю сумарних затрат реагентів (включно з затратами на освітлювачі) за цим варіантом та альтернативним, наприклад, “1 (осв. № 3)+2 (осв. № 1 і № 4)”. Крім того, необхідно враховувати значне зростання концентрації іонів магнію за варіантом роботи “0+2 (осв. № 3 і № 4)”.

Отже, за варіантом “0+2 (осв. № 3 і № 4)” максимальна кальцієва жорсткість ОВ в каналі не більша  $6,6 \text{ г-екв/м}^3$ , а витрата *ОЕДФК* до  $11,0 \text{ т/міс}$  при концентрації *ОЕДФК* в каналі  $5,5 \text{ г/м}^3$ .

#### 6.4. Включення освітлювачів: “один на підживленні – один на байпасі” (“1+1”)

##### *Розрахунок варіанта “1+1 (осв. № 1)”*

Цей варіант можна розглядати як тимчасовий, який працює у період ремонту одного із освітлювачів (№ 3 або № 4), рис. 6.8.

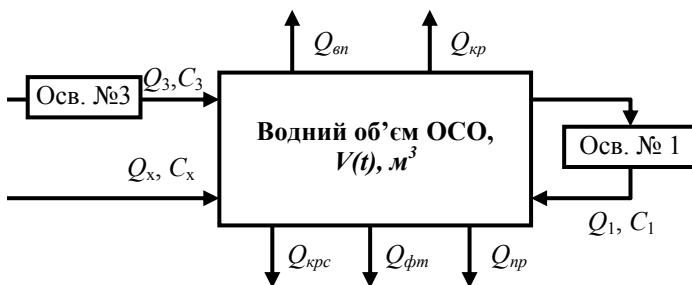


Рис. 6.8. Схема потоків охолоджуючої води “1+1 (осв. № 1)”

Розрахунок параметрів цього варіанта подібний до розрахунку варіанта “2+1 (осв. № 1)” з однією відмінністю – кальцієву жорсткість води підживлення необхідно розраховувати як у “2+1 (осв. № 4)”.



$$Co = (0,75 \cdot 100 + 2,75 \cdot 75) / 175 = 1,61 \text{ г-іон/м}^3.$$

$$\max(C_{can}) = 1,61 \cdot 0,85 / [1/3 + 30/175 \cdot 0,68] = 3,04 \text{ г-іон/м}^3.$$

$$\max(C_{can}) = 6,08 \text{ г-екв/м}^3.$$

$$Di = (7,29 \cdot 10^{-3}) \cdot \{2,5 \cdot 0,242 + 6,0 \cdot [1/3 + 30/175 \cdot 0,93]\} = \\ = 2,60 \cdot 10^{-2} \text{ г/(м}^3 \cdot \text{год)}.$$

$$Di = 4,50 \text{ т/міс.}$$

#### **Розрахунок варіанта “1+1 (осв. № 4)”**

Розрахунок цього варіанту аналогічний з попереднім (рис. 6.8), тільки в цьому випадку замість осв. № 1 на байпасі працює осв. № 4. Такий варіант використовується на практиці, коли осв. № 1 вимкнений. На час досліджень підтримувалася концентрація *ОЕДФК*  $\approx 3,5 \dots 4,0 \text{ мг/дм}^3$ , хоча нами пропонувалось її збільшити до  $5,0 \text{ мг/дм}^3$ :

$$\max(C_{can}) = 1,61 \cdot 0,85 / [1/3 + 100/175 \cdot 0,68] = 1,90 \text{ г-іон/м}^3.$$

$$\max(C_{can}) = 3,80 \text{ г-екв/м}^3.$$

$$Di = (7,29 \cdot 10^{-3}) \cdot \{2,5 \cdot 0,242 + 5 \cdot [1/3 + 100/175 \cdot 0,93]\} = \\ = 3,59 \cdot 10^{-2} \text{ г/(м}^3 \cdot \text{год)}.$$

$$Di = 6,20 \text{ т/міс.}$$

Отже, в режимі роботи “1+1 (осв. № 4)” максимальна кальцієва жорсткість оборотної води в каналі не більша  $3,8 \text{ г-екв/м}^3$ , а витрата *ОЕДФК* до  $6,20 \text{ т/міс.}$

Крім розглянутих вище варіантів включення освітлювачів теоретично можливі ще такі: “0+3”, “1 (осв. № 1)+2” і “1 (осв. № 3)+2”. Бачимо, що всі вони будуть давати концентрацію кальцієвої жорсткості в каналі вищу, ніж варіант “2+1 (осв. № 1)” при непомірно високих витратах *ОЕДФК*, тому ці варіанти не розглядалися. Щоб забезпечити зручність аналізу і вибору найбільш прийняттого варіанта включення освітлювачів, зведемо розрахункові дані в табл. 6.1.

**Таблиця 6.1**

Результати розрахунку параметрів варіантів включення освітлювачів

№ з/п	Тип варіантів	$\max(C_{Ca}), \text{г-екв/м}^3$	Витрата <i>ОЕДФК</i> , т/міс	Конц. <i>ОЕДФК</i> , г/м <sup>3</sup>	Коефіцієнт стабілізації
1	2+1 (осв. № 4)	3,42	4,64	3,5	0,60...0,80
<b>2</b>	<b>2+1(осв. № 1)</b>	<b>2,80</b>	<b>2,84</b>	<b>4,0</b>	<b>0,60...0,80</b>
3	0+2(осв. № 3, 4)	6,60	11,0	5,5	0,70...0,85
4	1+1 (осв. № 1)	6,08	4,50	6,0	0,70–0,85
5	1+1 (осв. № 4)	3,59	6,20	5,0	0,70...0,85



З табл. 6.1 бачимо, що найменша витрата ОЕДФК та найнижча концентрація кальцієвої жорсткості в каналі відповідає варіанту включення “2+1 (осв. № 1)”.

Економія ОЕДФК за один місяць між варіантами включення “2+1 (осв. № 4)” та “2+1 (осв. № 1)” становить 1800 кг, а річна економія – 18 000 кг.

## ВИСНОВКИ

1. В роботі представлено теоретичне обґрунтування та вирішення завдання підвищення ефективності роботи охолоджувальних систем оборотного водопостачання промислових підприємств та електростанцій. В результаті виконаних досліджень удосконалено методи і заходи запобігання кальцій-карбонатним відкладенням в ОСО з врахуванням нестационарності водообміну та використанням приладового неруйнівного контролю стабільності оборотних вод та ефективності інгібіторів відкладень.

2. Удосконалено багатопараметричний автоматизований аналізатор якості водних систем (БААВС), який є восьмиканальним вимірювальним комплексом з можливістю первинної статистичної обробки даних. Комплекс можна використовувати для автоматизації контролю стабільності води оборотних систем охолодження.

3. Розроблено методику динамічної корекції калібрування  $CO_2$ ,  $pH$  та кондуктометричного давачів і отримано відповідні патенти України на корисні моделі. Виконані з допомогою БААВС комплексні дослідження кристалізації карбонату кальцію з гідрокарбонатних розчинів показали, що всі контрольовані параметри логічно зв'язані, похибка вимірювання не більша 3-4%.

4. Дослідження процесу кристалізації за допомогою БААВС дозволили встановити вигляд кінетичного рівняння для іонів  $Ca^{2+}$  на заключній фазі кристалізації  $CaCO_3$  з модельних гідрокарбонатних розчинів у діапазоні концентрацій реагуючих компонентів:  $(Ca^{2+} - 10^{-3} \dots 10^{-2} \text{ (моль/дм}^3\text{)}, HCO_3^- - 10^{-3} \dots 5 \cdot 10^{-2} \text{ (моль/дм}^3\text{)})$ .

5. Показано, що кінетика витрати іонів кальцію при кристалізації  $CaCO_3$  з гідрокарбонатних розчинів на заключному етапі кристалізації описується рівнянням  $d[Ca^{2+}]/dt = -a \cdot [Ca^{2+}] \cdot [HCO_3^-]$ , що відповідає реакції  $Ca^{2+} + HCO_3^- \rightleftharpoons CaCO_3 + H^+$ , яка при  $pH < 9$  є лімітуючою. Величина енергії активації такої реакції становить  $E_a = (44 \pm 8) \text{ кДж/моль}$ .

6. Експериментально встановлено молярне співвідношення концентрацій  $Ca^{2+}$  та ОЕДФК, при якому починається фіксуватися ефект впливу ОЕДФК на швидкість кристалізації  $CaCO_3$ , воно



становить 10000:1. Для розчинів з концентраціями  $Ca^{2+} 5 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> ефект дії *ОЕДФК* спостерігається вже при концентрації 0,1 мг/дм<sup>3</sup>.

7. Розроблено метод аналізу процесу кристалізації  $CaCO_3$ , який ґрунтується на збільшенні *pH* розчину з подальшим аналізом диференціальних кривих. Показано, що при зміні *pH* чутливими до дії інгібітора є показник іонів кальцію (*pCa*), показник вільної вуглекислоти (*pCO<sub>2</sub>*) та окисно-відновний потенціал (*Eh*). Диференціальна крива від *pCa* є найчутливішим параметром до дії інгібітора і рекомендована як тестова. Метод був використаний при лабораторному дослідженні оборотної води Зуївської ТЕС.

8. Удосконалено фізико-хімічну модель, яка описує зміни концентрацій розчинних і малорозчинних солей в оборотній воді, в якій врахована динаміка процесів водообміну та кристалізації  $CaCO_3$ .

9. Дослідження ОСО Зуївської ТЕС показали, що ОВ нестабільна щодо кальцій-карбонатних відкладень. Температура ОВ влітку перевищує нормативну, що є причиною інтенсифікації росту відкладень на трубних системах КТ та інших теплообмінників станції. Дослідження стабільності живильної та оборотної вод, а також величина коефіцієнту сстабільності вказують на необхідність комбінованого пом'якшення живильної та оборотної вод освітлювачами та стабілізаційної обробки інгібіторами.

10. Розроблену нами фізико-хімічну модель зміни концентрацій розчинних і малорозчинних солей в оборотній воді, а також модель кінетики інгібіторів, застосовано для аналізу роботи ОСО Зуївської ТЕС. На основі модельних розрахунків проаналізовано можливі варіанти комбінованої обробки ОВ та визначено варіант включення освітлювачів та дози інгібітора, який дозволив зменшити концентрацію кальцію в ОВ та витрату *ОЕДФК*.



## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. А. с. 1114628 СССР, МКИ<sup>3</sup> СО 2F5/14. Предотвращение отложений вводом пиперазпидиметилефосфоната. / Уральский лесотехнический институт. – № 3524084 ; заявл. 03.11.1982 ; опубл. 23.09.1984.
2. А. с. 1134553 СССР, МКИ<sup>3</sup> СО 2в5/04. Применение  $\alpha$ -амино- $\beta$ -фенилэтил.  $\alpha, \alpha$ -дифосфоновой кислоты для стабилизации воды. / Уральский политехнический институт и «Свердловэнерго». – № 3386305 ; заявл. 01.02.1982 ; опубл. 15.01.1985.
3. А. с. 1154222 СССР, МКИ<sup>3</sup> СО 2F5/06. Состав для предотвращения солеотложений состоящий из нитрилотриметилфосфоновой кислоты, этиленгликоль и сульфосоединений. / Грузинский нефтяной институт им. М.Д. Миллионщикова и Московский институт нефтехимической и газовой промышленности им. Губкина. – № 3650213 ; заявл. 05.10.1983 ; опубл. 24.02.1985.
4. А. с. 707892 СССР, МКИ<sup>2</sup> СО 2в5/02. Состав для предотвращения образования накипи содержит гексаметафосфат натрия, сернокислый цинк и бихромат калия. / А. И. Орехов [и др.]. – № 1953088 ; заявл. 30.07.1973 ; опубл. 05.01.1980.
5. А. с. 916442 СССР, МКИ<sup>3</sup> СО 2F5/14. Ингибитор отложений – оксиэтилидендифосфоновая кислота и аммониевые соли. / ВНИПИ Нефтепромышленной химии. – № 2970969; заявл. 04.08.1980; опубл. 30.02.1982.
6. Абрамов Н. Н. Водоснабжение. / Абрамов Н. Н. – М. : Стройиздат, 1982. – 440 с.
7. Айрапетян Т. С. Осложнения в эксплуатации систем оборотного водоснабжения предприятий теплоэнергетики. / Т. С. Айрапетян // Программа и тез. докл. XXXIII н.-т. конф. Преподавателей, аспирантов и сотрудников ХНАГХ. – Ч. 1 : Строительство, архитектура и экология. – Харьков : ХНАГ. – 2006. – С. 189–190.
8. Алферова Л. А. Анализ и обобщение опыта проектирования и эксплуатации замкнутых систем водного хозяйства промышленных предприятий и комплексов. / Л. А. Алферова // Замкнутые системы водного хозяйства промышленных предприятий и районов. МДНТП. – 1982. – С. 3–10.
9. Алферова Л. А. Методология создания замкнутых систем водного хозяйства промышленных предприятий, комплексов и



районов. / Л. А. Алферова // Научные труды ВНИИВодГЕО. Методы физико-химической очистки сточных вод. – 1981. – № 4. – С. 3–40.

10. Андронов В. А. Влияние солевого состава на коррозионные свойства охлаждающей воды. / В. А. Андронов // Коммунальное хозяйство городов. – 2000. – Вып. 25. – С. 165–168.

11. Андронов В. А. Основные зависимости, характеризующие солевой (материальный) и водный балансы систем оборотного водоснабжения промышленных предприятий. / В. А. Андронов // Коммунальное хозяйство городов. – 2004. – Вып. 60. – С. 151–155.

12. Андронов В. А. Особенности систем оборотного водоснабжения промышленных предприятий. Применение комплексных ингибиторов. / В. А. Андронов // Вестник Национального технического университета «ХПИ». – 2003. – Вып. 15. – С. 47–50.

13. Андронов В. А. Способы стабилизационной обработки воды в системах водоснабжения промышленных предприятий. / В. А. Андронов // Вестник ХГПУ. – 2000. – Вып. 123. – С. 113–118.

14. Апельцин И. Э. Обработка охлаждающей воды. / Апельцин И. Э. – М. : Изд. ВНИИВодГео, 1959. – 173 с.

15. Ахмеров В. Ш. Методы индикации «магнитной воды» / Ахмеров В. Ш., Ведерников А. П., Поленов Л. Ф. – Казань : Издательство Казанского университета, 1972. – 72 с.

16. Белопольский А. П. Физико-химические исследования в области аммиачно-содового процесса. / А. П. Белопольский, Ф. Г. Марголис // Журн. прикл. химии. – 1974. – № 4. – С. 47–52.

17. Благодарная Г. И. Природные воды – многокомпонентные гетерогенные системы. / Г. И. Благодарная, С. С. Душкин // Коммунальное хозяйство городов. – 2007. – № 74. – С. 207–210.

18. Боднарь Ю. Ф. Результаты и перспективы внедрения реагентов на основе комплексонов : тезисы докладов. / Ю. Ф. Боднарь. – Челябинск, 1984. – С. 32.

19. Брунс С. А. Изменение экстинкции света водой после воздействия на нее магнитного поля. / С. А. Брунс, В. И. Классен, А. К. Коньшина // Коллоидная химия. – 1966. – Т. 28. – Вып. 1. – С. 153–158.

20. Влияние гидродинамических факторов на устойчивость водных растворов бикарбоната кальция. / [А. М. Иванов, В. Я. Михайловский, Б. В. Галабицкий, К. А. Червинский] // Укр. хим. журнал. – 1978. – № 7. – С. 721–724.





21. Влияние частоты электрического поля на оптические и структурные свойства воды. / [И. Н. Плаксин, С. А. Брунс, В. А. Чатурия, Р. Ш. Шафеев] // Доклады АН СССР. – 1966. – т. 168. – № 1. – С. 252–253.
22. Водоснабжение. / А. Я Найманов [и др.]. – Донецк : НОРД-ПРЕС, 2004. – 649 с.
23. Высоцкий С. П. Выбор рациональной схемы обработки циркуляционной воды / С. П. Высоцкий, Р. М. Островецкий // Энергетика и электрификация. – 1989. – № 1. – С. 23–26.
24. Высоцкий С. П. Перспективные технологии очистки воды от взвешенных веществ в оборотных циклах. / С. П. Высоцкий, Е. В. Тужанская // Вісті Автомобільно-дорожнього інституту. – 2008. – № 2(7). – С. 99–106.
25. Высоцкий С. П. Перспективы использования мультимедийных фильтров. / С. П. Высоцкий, И. Г. Салашенко // Матеріали третього Міжнародного водного форуму «Аква Україна». – 2005. – С. 102–104.
26. Гаевський В. Р. Дослідження впливу гідроксид-іонів на потенціал фторидного електрода. / В. Р. Гаевський, В. З. Кочмарський // Вісник РДТУ. – Вип. 4(6). – 2000. – С. 116–122.
27. Гаевський В. Р. Кінетика дегазації  $\text{CO}_2$  із гідрокарбонатних розчинів. / В. Р. Гаевський // Вісник РДТУ. – 1999. – Вип. 2. – Ч. 2. – С. 22–27.
28. Гаевський В. Р. Кристалізація  $\text{CaCO}_3$  з гідрокарбонатних розчинів. / В. Р. Гаевський // Вісник РДТУ. – 2000. – Вип. 3(5), Ч. 1. – С. 233–242.
29. Гаевський В. Р. Метрологічні дослідження і випробовування аналізатора водних систем "АКВА". / В. Р. Гаевський, В. З. Кочмарський // Збірник статей III наук.-техн. конф. УДАВГ. – 1997. – Ч. 5. – С. 7–10.
30. Гаевський В. Р. Швидкість карбонатних відкладень в оборотних системах охолодження. / В. Р. Гаевський // Вісник НУВГП. – 2007. – Вип. 4(40). – Ч. 2. – С. 394–400.
31. Гиббс Дж. В. Основные принципы статистической механики. / Гиббс Дж. В. – М. – Л. : ОГИЗ, 1946. – 204 с.
32. Гіроль М. М. Проблеми якості води в водопровідних мережах. / М. М. Гіроль, Б. Н. Якимчук // Вісник НУВГП. – 2007. – Вип. 4(40). – Ч. 2. – С. 415–421.



33. Гіроль М. М. Системи водопостачання, водовідведення та очистки води в Україні. / М. М. Гіроль, Г. М. Семчук // Вісник НУВГП. – 2007. – Вип. 4(40). – ч. 2. – С. 401–406.
34. Грабовський П. О. Очищення природних вод. / П. О. Грабовський, Г. М. Ларкіна, В. Й. Прогульний. – Одеса : ОДАБА, 2003. – 262 с.
35. Дослідження впливу магнітного поля на процес «насичення-дегазація»  $\text{CO}_2$  у  $10^{-4}$  М водному розчині  $\text{NaHCO}_3$ . / [В. З. Кочмарський, В. Р. Гаєвський, О. В. Кочмарський, С. Г. Нечипорук] // Вісник НУВГП. – 2009. – Вип. 1(45). – С. 122–129.
36. Дослідження впливу магнітного поля на процес кристалізації  $\text{CaCO}_3$  з гідрокарбонатних систем (ГКС). / [В. З. Кочмарський, В. Р. Гаєвський, О. В. Кочмарський, С. Г. Нечипорук] // Вісник НУВГП. – 2009. – Вип. 2(46). – Ч. 1. – С. 234–244.
37. Душкин С. С. Эксплуатация водоснабжения и водоотведения. / С. С. Душкин, И. О. Краев. – К. : ГСДО, 1993. – 205 с.
38. Дятлова Н. М. Комплексоны и комплексопаты металлов. / Н. М. Дятлова, В. Я. Тёмкина, К. И. Попов. – М. : Химия, 1988. – 544 с.
39. Журавлёв В. А. Математическая модель конкурентного фазообразования в условиях адсорбционного ингибирования. / В. А. Журавлёв, Ф. Ф. Чаусов, С. С. Савинский. – Ижевск : Удмуртский НЦ УрО РАН – УдГУ, 2004. – 45 с. – (Препринт / Удмуртский НЦ УрО РАН – УдГУ).
40. Заявка 2142051 Франции. МКИ<sup>1</sup>  $\text{CO } 2\text{в}5/00$ . Состав для кондиционирования воды на основе полифосфата и водорастворимой фосфорорганической кислоты. / «Hercules Incorporated» (США) ; заявитель и патентообладатель «Hercules Incorporated» (США). – №21500 ; заявл. 16.06.1972 ; опубл. 02.03.1973.
41. Зошук В. О. Підготовка води на Шпанівському ЕЗХЕ. / В. О. Зошук, В. О. Орлов, С. Ю. Мартинов // Вісник НУВГП. – 2006. – Вип. 2(34). – Ч. 1. – С. 136–142.
42. Использование комплексонов в нефтедобывающей промышленности. / [Москвин В. Д., Люшин С. Ф., Дытюк Л. Т., Дрикер Б. Н.] // Ж. ВХО. – 1984. – № 3. – С. 88–91.
43. Исследования в области физико-химических свойств органофосфонатов и их применение в промышленности : материалы конференции [„Современные технологии водоподготовки и защиты



оборудования от коррозии и накипеобразования”]. – М. : ГосНИИ ИРЕА, 2003. – С. 6–10.

44. II Всесоюзное совещание по химии и применению комплексонов и комплексонатов металлов : тез. докл. – М. : ИРЕА, 1983. – С. 248.

45. Кашавцев В. Е. Предупреждение солеобразования при добыче нефти. / В. Е. Кашавцев, Ю. П. Гаттенбергер, С. Ф. Люшин. – М. : Недра, 1985. – 215 с.

46. Кинетика превращения бикарбонатов натрия, калия, и кальция в разбавленных водных растворах. / [ А. М. Иванов, В. Я. Михайловский, Б. В. Галабицкий, К. А. Червинский] // Журнал общей химии. – 1979. – № 3. – С. 481–485.

47. Кишневский В. А. Методические указания к расчету и испытанию методов обработки охлаждающей воды и водного режима оборотных систем охлаждения. / Кишневский В. А. – Одесса : ОГПУ, 1993. – 47 с.

48. Кишневский В. А. Расчет водно-химического режима оборотной системы охлаждения крупных электростанций при глубоком упаривании воды. / В. А. Кишневский // Труды Одесск. гос. политехн. ун-та. – Одесса. – 1998. – Вып. 5. – С. 48–56.

49. Кишневский В. А. Системы обработки воды в энергетике, расчёты и проектирование. / Кишневский В. А. – Одесса : Астропринт, 2003. – 160 с.

50. Кишневский В. А. Современные методы обработки воды в энергетике. / Кишневский В. А. – Одесса : ОГПУ, 1999. – 196 с.

51. Клячко В. А. Очистка природных вод. / В. А. Клячко, И. Э. Апельцин. – М. : Изд. лит. по строительству. – 1971. – 579 с.

52. Когановский А. М. Использование сточных вод в замкнутых системах промышленного водоснабжения. / [О. М. Когановский и др.]. – К. : НИИНТИ Госплана УССР, 1979. – 25 с.

53. Когановский А. М.оборотное водоснабжение химических предприятий. / А. М. Когановский, В. Д. Семенюк. – Киев : Будивельник, 1975. – 231 с.

54. Кочмарский В. З. Состояние проблемы противонакипной обработки воды в СССР. / В. З. Кочмарский, Д. Н. Поспелов. – К. : Знание, 1986. – 20 с.

55. Кочмарский В. З. Предотвращение загрязнений и очистка от них теплообменных аппаратов-охладителей электростанций и



промышленных предприятий / В. З. Кочмарський, Д. Н. Поспелов. – К. : Знання, 1990. – 20 с.

56. Кочмарський В. З. Аналіз динаміки трасерів в оборотних системах охолодження. / В. З. Кочмарський, В. Р. Гаєвський // Гідромеліорація та гідротехнічне будівництво. – 2007. – Вип. 32. – С. 166–173.

57. Кочмарський В. З. Аналіз режиму стабілізації оборотної води системи охолодження Зуївської ТЕС. / [В. З. Кочмарський, В. Р. Гаєвський, О. В. Кочмарський, О. А. Альохін та ін.] // Вісник НУВГП. – 2008. – Вип. 2(42). – Ч. 1. – С. 306–314.

58. Кочмарський В. З. Динаміка накипінів в оборотних системах охолодження. / В. З. Кочмарський, В. Р. Гаєвський, О. В. Кочмарський // Вісник НУВГП. – 2007. – Вип. 1(41). – С. 258–268.

59. Кочмарський В. З. Дослідження впливу ОЕДФК на процеси у гідрокарбонатних системах при рН-скануванні. / В. З. Кочмарський, В. Р. Гаєвський // Вісник НУВГП. – 2009. – Вип. 4 (48). – С. 169–177.

60. Кочмарський В. З. Кінетика кристалізації  $\text{CaCO}_3$ . Квазірівноважна модель. Вода і водні технології. Науково-технічні вісті Київ, 2010. Вип. 1. С. 12–20.

61. Кочмарський В. З. Кінетична модель карбонатної системи в умовах оборотного водопостачання. / В. З. Кочмарський // Вісник УДАВГ. – 1998. – Вип. 1. – Ч. 1. – С. 236–243.

62. Кочмарський В. З. Прогнозування складу води та відкладень солей твердості в циркуляційних системах охолодження. / В. З. Кочмарський, В. Р. Гаєвський, О. В. Кочмарський // Матеріали другої науково-технічної конференції професорсько-викладацького складу та студентів УДАВГ. – Ч. 3. – Рівне. – 1996. – С. 30–31.

63. Кочмарський В. З. Про механізми кристалізації  $\text{CaCO}_3$  з водних карбонатних систем // Вісник РДТУ. – Рівне, 1999. – Вип. 2. – Ч. 2. – С. 37–46.

64. Кочмарський В. З. Проблеми експлуатації систем охолодження ТЕС. / В. З. Кочмарський, В. Р. Гаєвський, О. В. Кочмарський // Гідромеліорація та гідротехнічне будівництво. – 2008. – Вип. 33. – С. 150–159.

65. Кочмарський В. З. Процедура динамічної корекції даних  $\text{pCO}_2$  та  $\text{pH}$  давачів у водних системах. / В. З. Кочмарський, В. Р. Гаєвський // Вісник НУВГП. – 2004. – Вип. 3(27). – С. 258–264.



66. В. З. Кочмарський. Механізм впливу фосфонових кислот на кристалізацію карбонату кальцію. В. З. Кочмарський Н. М. Буденкова. // Вісник РДТУ Рівне, 2000, Вип. 3(5), Ч. I. С. 261–270.

67. В. З. Кочмарський. Моделювання протинакипної обробки водного теплоносія інгібіторами. Гідромеліорація та гідротехнічне будівництво. Вип. 34. Рівне 2009. С. 207–221.

68. В. З. Кочмарський. Відкладення в оборотних системах ТЕС / В. З. Кочмарський, О. В. Кочмарський. Теплова енергетика. Нові виклики часу. За наук. ред. Омеляновського П., Мисака В. Львів. Укр. технології. – 2009. – С. 535–546.

69. В. З. Кочмарський. Динаміка інгібітора відкладень в оборотній воді ЗуТЕС. / В. З. Кочмарський, І. П. Фесенко. Енергет. і електрифікація. – 2014. – № 11. – С. 12–16.

70. Крючков Е. Н. К вопросу о теплопроводности отложений на поверхностях теплообмена и в трубопроводах металлургических агрегатов. / Е. Н. Крючков, А. Н. Назаренко // Труды Запорожской государственной инженерной академии. Металлургия. – 2001. – Вып. 4. – С. 140–142.

71. Кузнецов В. Д. Кристаллы и кристаллизация. / Кузнецов В. Д. - М. : ГИТТЛ, 1954. – 412 с.

72. Кузнецов Ю. И. Защита от коррозии и охрана окружающей среды: тезисы докладов Всесоюзной научно-технической конференции. / Ю. И. Кузнецов – Иркутск, 1980. – С. 34.

73. Кучеренко Д. И. Обратное водоснабжение. (Системы водяного охлаждения) / Д. И. Кучеренко, В. А. Гладков. – М. : Стройиздат, 1980. – 169 с.

74. Кучеренко Д. И. Условия безнакипной работы систем обратного водоснабжения. / Д. И. Кучеренко // Водоснабжение и санитарная техника. – 1965. – № 9. – С. 18–26.

75. Кущенко А. Д. Поверхностное натяжение и электропроводность так называемой магнитной воды. / А. Д. Кущенко, Л. И. Богуславский // Электрохимия. – 1967. – Т. 3. – Вып. 1. – С. 123–126.

76. Лифшиц Е. М. Теоретическая физика. Т. 10. Физическая кинетика. / Е. М. Лифшиц, Л. П. Питаевский. – М.: Наука, 1979. – 528 с.

77. Люшин С. Ф. Изыскание и разработка рецептур реагентов-ингибиторов солеотложений на базе химпродуктов отечественного производства. / С. Ф. Люшин, Г. В. Галеева, М. В. Рудомино // Сб. проблемы разработки и эксплуатации нефтяных месторождений Башкирии. – 1984. – Вып. 66. – С. 168–180.



78. Матусевич А. Н. Кристаллизация из растворов в химической промышленности. / Матусевич А. Н. – М. : Химия, 1968. – 304 с.
79. Методические указания по водно-химическому режиму бессточных систем охлаждения: МУ 34-70-095-85. – М. : СПО Союзтехэнерго, 1985. – 51 с.
80. Методические указания по предотвращению накипеобразования в охлаждающих установках шахтных компрессорных установок. – Донецк : ЦБНТИ Минугольпрома УССР, 1986. – 30 с.
81. Мещерский Н. А. Эксплуатация водоподготовок в металлургии. / Мещерский Н. А. – М. : Минчермет, 1958. – 148 с.
82. Мещерский Н. А. Предотвращение образования карбонатных отложений в системах оборотного водоснабжения в промышленности. / Н. А. Мещерский // Оборотное водоснабжение в промышленности. МДНТП. – 1967. – Сб. 1. – С. 33–41.
83. Мидгли Д. Потенциометрический анализ воды. / Д. Мидгли, К. Торренс. – М. : Мир, 1980. – 516 с.
84. Миллер Э. В. О самопроизвольном уменьшении плотности воды, сконденсированной из пара. / Э. В. Миллер, В. И. Классен, А. Д. Кущенко. // Доклады АН СССР. – 1969. – Т. 184. – № 1. – С. 136–141.
85. Миненко В. И. Применение магнитной обработки при химводоочистке. / В. И. Миненко // Энергетик. 1978. – № 12. – С. 20–21.
86. Михайловский В. Я. Влияние минерализации на процесс превращения бикарбоната кальция в карбонат. / В. Я. Михайловский, А. М. Иванов, К. А. Червинский // Журнал прикладной химии. – 1981. – № 1. – С. 28–32.
87. Найманов А. Я. Влияние электрообработки на накипеобразование на теплопередающих поверхностях. / А. Я. Найманов, А. А. Найманова // Теплоэнергетика. – 1998. – № 7. – С. 59–62.
88. Найманов А. Я. Электрохимическая технология водоподготовки для паровых котлов. / А. Я. Найманов, Н. И. Зотов, С. Е. Антоненко // Теплоэнергетика. – 2004. – Вып. 58. – С. 89–94.
89. Новицкий П. В. Оценка погрешностей результатов измерений. / П. В. Новицкий, И. А. Зограф. – [2-е изд.]. – Л. : Энергоатомиздат, 1991. – 304 с.



90. О комплексообразующих свойствах кислоты в водных растворах. / [М. И. Кабачник, Р. П. Ластовский, Т. Я. Медведь. и др.] // Доклады АН СССР. – 1967. – Т. 177. – С. 582.

91. Ожиганов И. Н. Фосфатирование воды, как средство предотвращения накипеобразования в системах оборотного водоснабжения. / И. Н. Ожиганов // Известия ВТИ. – 1947. – № 6. – С. 39–47.

92. Оксисэтилендифосфоновая кислота и ее применение. / [М. И. Кабачник, Н. М. Дятлова, Т. Я. Медведь и др.] // Химическая промышленность. – 1975. – № 4. – С. 254.

93. Орлов В. О. Одноступенчатая реагентная очистка природных вод. / В. О. Орлов / ЭИЦБНТИ Минводхоза СССР. – 1978. – сер. 3. – Вып. 1. – С. 3–9.

94. Пантелят Г. С. Интенсивность солевых отложений в оборотных системах водоснабжения / Г. С. Пантелят, Абуд Мазен // Водоснабжение и санитарная техника. – 1993. – № 11. – С. 35–36.

95. Пантелят Г. С. Исследование, разработка и освоение комплексов замкнутых систем оборотного водоснабжения основных производств металлургических предприятий без сброса сточных вод в водоемы. / Г. С. Пантелят, В. А. Холодный // Замкнутые системы водного хозяйства промышленных предприятий и районов. МДНТП. – 1982. – Сб.15. – С. 33–39.

96. Пантелят Г. С. Методы стабилизационной обработки воды в системах охлаждения паровых турбин тепловых электрических станций. / Г. С. Пантелят, Т. С. Эпоян // Коммунальное хозяйство городов. – 2001. – № 33. – С. 138–142.

97. Пантелят Г. С. Направления совершенствования методов предотвращения плотных солевых (карбонатных) отложений. / Г. С. Пантелят, В. А. Андронов // Водоснабжение и санитарная техника. – 1997. – № 3. – С. 17–18.

98. Пантелят Г. С. Новые реагентные методы обработки воды в системах водоснабжения промышленных предприятий. / Г. С. Пантелят, В. А. Андронов // Коммунальное хозяйство городов. – 2002. – Вып. 45. – С. 13–18.

99. Пантелят Г. С. Предотвращение плотных солевых отложений в системах оборотного водоснабжения. / Г. С. Пантелят, В. Б. Шуб // Цветные металлы. – 1972. – № 1 – С. 37–44.

100. Пантелят Г. С. Разработка требований к составу охлаждающей воды в системах оборотного водоснабжения



металлургических предприятий. / Г. С. Пантелят, Т. С. Диордиева, Т. М. Бублай // Очистка водного и воздушного бассейнов на предприятиях черной металлургии. – 1980. – Вып. 5. – С. 76–81.

101. Пантелят Г. С. Расчет солесодержания в полностью замкнутых системах оборотного водоснабжения газоочисток доменных печей / Г. С. Пантелят, Б. Х. Карп, Н. М. Редько // Сталь – 1981. – № 7. – С. 83–86.

102. Пантелят Г. С. Стабилизационная обработка оборотной воды. /Г. С. Пантелят, В. Б. Шуб // Водоснабжение и санитарная техника. – 1981. – № 5. – С. 4–7.

103. Пат. 10423 Україна, G01N27/06. Спосіб калібрування кондуктометричного давача. / Кочмарський В. З., Гаєвський В. Р. ; заявник і патентовласник Нац. ун-тет водн. госп. та природокорист. – № у 2005 03925 ; заявл. 25.04.2005 ; опубл. 15.11.2005, Бюл. № 11.

104. Пат. 16786 Україна, G01N27/06. Спосіб калібрування потенціометричного рН – давача у діапазоні рН 4 ÷ 6. / Кочмарський В. З., Гаєвський В. Р. ; заявник і патентовласник Нац. ун-тет водн. госп. та природокорист. – № у 2006 02864 ; заявл. 17.03.2006 ; опубл. 15.08.2006, Бюл. № 8.

105. Пат. 2104550 Франции, МКИ<sup>1</sup> СО 2в5/00. Ингибирование отложений в водных растворах аминокислотом и одной из фосфоновых кислот. / «Chemed Corp.» ; заявитель и патентообладатель «Chemed Corp.». – № 30289 ; заявл. 19.08.1971 ; опубл. 19.05.1972.

106. Пат. 2155153 Франции, МКИ<sup>1</sup> СО 2в5/00. Состав для снижения коррозии и уменьшения отложений на основе ортофосфорной кислоты, фосфата натрия и соли цинка. / «Societe-Progil» (Франция) ; заявитель и патентообладатель «Societe-Progil» (Франция). – № 36669 ; заявл. 06.10.1971 ; опубл. 22.06.1973.

107. Пат. 3654169 США, МКИ<sup>1</sup> СО 2в5/06, НКИ 252-180. Предотвращение накипеобразования с применением фосфатных производных изоционуровой кислоты. / «Monsanto Comp.» (США) ; заявитель и патентообладатель «Monsanto Comp.» (США). – №105708 ; заявл. 11.01.1971 ; опубл. 04.04.1972.

108. Пат. 4446046 США, МКИ<sup>3</sup> СО 2F5/14, НКИ 252-181. Применение поли(алкинил)фосфоновой кислоты для предотвращения коррозии и образования накипи. / «Betz Laboratories Inc.» (США) ; заявитель и патентообладатель «Betz Laboratories Inc.» (США). – № 274700 ; заявл. 17.06.1981 ; опубл. 01.05.1984.

109. Пат. 7098 Україна, G01N27/30. Спосіб калібрування потенціометричного газочутливого рСО<sub>2</sub>-давача. / Кочмарський В. З.,





Гасевский В. Р. ; заявник і патентовласник Нац. ун-тет водн. госп. та природокорист. – № 20040806772 ; заявл. 12.08.2004 ; опубл. 15.06.2005, Бюл. № 6.

110. Потапов С. А. Комплексонный водно-химический режим систем теплоснабжения. Проблемы и решения : материалы конф. [„Современные технологии водоподготовки и защиты оборудования от коррозии и накипеобразования”]. – М. : ГосНИИ ИРЕА, 2003. – С. 20–28.

111. Применение комплексонов в нефтедобывающей промышленности. / [Н. М. Дятлова, Л. Т. Дытюк, Р.Х. Самакаев и др.]. – М. : НИИГЭХИМ, 1983. – 47 с.

112. Применение комплексонов для отмывки и ингибирования солеотложения в различных энерго- и теплосистемах. / [Н. М. Дятлова, С. Н. Терехин, В. П. Маклакова и др.]. – М. : НИИГЭХИМ, 1986. – 34 с.

113. Проектирование бессточных схем промышленного водоснабжения. / [И. И. Браславский, В. Д. Семенюк, А. М. Когановский и др.]. – К. : Будивельник, 1977. – 240 с.

114. Рашкович Л. Н. Как растут кристаллы в растворе. / Л. Н. Рашкович // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – № 3. – С. 95–103.

115. Рубежанский К. А. Кондуктометрическая и рН-метрическая индикация степени омагничивания водных систем по скорости кристаллизации. / К. А. Рубежанский, Б. П. Жанталай, Б. А. Куликов // ЖФХ. – 1976. – № 7. – С. 405–418.

116. Рудакова Г. Я. Теория и практика применения комплексонов в энергетике : материалы конференции [„Современные технологии водоподготовки и защиты оборудования от коррозии и накипеобразования”]. / Г. Я. Рудакова, В. Е. Ларченко, Н. В. Цирульникова. – М. : ГосНИИ ИРЕА, 2003. – С. 11–19.

117. Руководящие указания по стабилизационной обработке охлаждающей воды в оборотных системах охлаждения с градирнями оксиэтилендифосфоновой кислотой. –М. : СПО Союзтехэнерго, 1981. – 20 с.

118. Сагань И. И. Борьба с накипеобразованием в теплообменниках. / И. И. Сагань, Ю. С. Разладин. – К. : Техніка, 1986. – 134 с.

119. Севастьянов В. И. Методики определения эффективности противонакипных средств. / В. И. Севастьянов // Заводская лаборатория. – 1948. – № 8. – С. 954–956.



120. Семенюк В. Д. Комплексное использование воды в промышленном узле. / В. Д. Семенюк, В. Е. Терновцев. – К. : Будивельник, 1974. – 232 с.

121. Семенюк В. Д. Строительство и эксплуатация бессточных систем промышленного водоснабжения. / [В. Д. Семенюк и др.] ; под ред. А. М. Когановского. – К. : Будивельник, 1981. – 176 с.

122. Сівак В. М. Дослідження зворотних систем водопостачання за допомогою матем. мод : мат. П н/т конф. УДАВГ. / В. М. Сівак, В. В. Нітяговський. – Ч. 1. – Рівне, 1996. – С. 57.

123. ДБН В.2.5-74:2013. Зовнішні мережі та споруди. Основні положення проектування.

124. Стабилизационная обработка воды системы оборотного водоснабжения сернокислотного производства / М. А. Орлов [и др.] // Химическая промышленность. – 1990. – № 2. – С. 52–54.

125. Стендер П. Комплексное решение задач водоподготовки в технологиях приготовления пива и безалкогольных напитков. / П. Стендер, А. Митченко, В. Поляков // Вода і водоочисні технології. – 2004. – № 3. – С. 52–56.

126. Стрикленд-Констебл Р. Ф. Кинетика и механизм кристаллизации. / Стрикленд-Констебл Р. Ф. – Л. : Недра, 1971. – 236 с.

127. Тебенихин Е. Ф. Безреагентные методы обработки воды в энергоустановках. / Тебенихин Е. Ф. – М. : Энергоатомиздат, 1981. – 42 с.

128. Теоретические основы очистки воды. / [Н. И. Куликов, А. Я. Найманов, Н. П. Омельченко и др.]. – Макеевка : ДГАСА, 1999. – 277 с.

129. Тугай А. М. Водопостачання. / А. М. Тугай, В. О. Орлов. – Рівне : РДТУ, 2001. – 429 с.

130. Фишер В. М. Исследования над пересыщенными растворами солей. / Фишер В. М. – Рига, 1913. – 57 с.

131. Фольмер М. Кинетика образования новой фазы. / Фольмер М. – М. : Наука, 1986. – 208 с.

132. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. / Френкель Я. И. – М. – Л. : Наука, 1945. – 452 с.

133. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. / Фролов Ю. Г. – М. : Химия, 1982. – 400 с.

134. Хамский Е. В. Влияние комплексонов на кристаллизацию карбоната кальция / Е. В. Хамский, В. В. Панфилов // Химия и



технология воды. – 1990. – № 7. – С. 620–622.

135. Харин В. М. Исследование кинетики массовой кристаллизации из растворов : Автореф. дис. на здобуття наук. ступеня докт. техн. наук / В. М. Харин. – К., 1980. – 48 с.

136. Хлопин В. Г. Избранные труды [Текст] / В. Г. Хлопин. – М. – Л. : Изд-ва АН СССР, 1957. – Т. 1 : Труды в области радиохимии. – 372 с.

137. Чаусов Ф. Ф. К вопросу о механизме ингибирования кристаллизации органофосфонатами. / Ф. Ф. Чаусов ; под ред. С. С. Савинского. – Ижевск : Удмуртский НЦ УрО РАН – УдГУ, 2004. – 76 с. – (Препринт / Удмуртский НЦ УрО РАН – УдГУ).

138. Чаусов Ф. Ф. Комплексный водно-химический режим теплоэнергетических систем низких параметров. / [ Ф. Ф. Чаусов, Г. А. Раевская.]. – Ижевск : НИЦ Регулярная и хаотическая динамика, 2002. – 235 с.

139. Чернов А. А. Современная кристаллография. Т. 3. Образование кристаллов. / [Чернов А. А. и др.]. – М. : Наука, 1980. – 408 с.

140. Чуб И. Н. Расчет материальных балансов систем водоснабжения и водоотведения. / И. Н. Чуб, В. А. Ткачев // Коммунальное хозяйство городов. – 2005. – Вып. 66. – С. 133–238.

141. Шабалин А. Ф. Кондиционирование охлаждающей воды. / Шабалин А. Ф. – М. : Metallurgizdat, 1953. – 189 с.

142. Шабалин А. Ф. Научные основы проектирования и эксплуатации систем оборотного водоснабжения. / А. Ф. Шабалин // Оборотное водоснабжение в промышленности. МДНТП. – 1967. – Сб. 1. – С. 26–33.

143. Шабалин А. Ф. Оборотное водоснабжение промышленных предприятий. / Шабалин А. Ф. – М. : Изд. лит. по строительству, 1972. – 183 с.

144. Шабалин А. Ф. Эксплуатация промышленных водопроводов. / Шабалин А. Ф. – М. : Metallurgiya, 1972. – 503 с.

145. Эмануэль Н. М. Курс химической кинетики. / Н. М. Эмануэль, Д. Р. Кнорре. – М. : Высш. школа, 1974. – 400 с.

146. Яковлев Д. Г. Защита стали от коррозии в открытых системах оборотного водоснабжения. / Д. Г. Яковлев // Водоснабжение и санитарная техника. – 1973. – № 10. – С. 12–13.

147. Яковлев Д. Г. Опыт защиты стали от коррозии в закрытой системе оборотного водоснабжения. / Д. Г. Яковлев // Водоснабжение и санитарная техника. – 1975. – № 6. – С. 31–33.



148. A New approach inhibitor squeeze design. / [ A. T.Kan, G. Fu, M. Al-Thubaiti, et al.] // SPE International symposium on oilfield chemistry. – Houston, 2003. – 86 p.

149. Berner R. A. Dissolution kinetics of calcium carbonate in seawater IV. Theory of calcite dissolution: / R. A. Berner, J. W. Morse // Am. Jour. Sci. – 1974. – Vol. 274. – P. 108–134.

150. Berner R. A. The solubility of calcite and aragonite in seawater at atmospheric pressure and 34.5‰ salinity. / R. A. Berner // Am. Jour. Sci. – 1976. – Vol. 276. – P. 713–730.

151. Bliznakov G. Sur le mecanisme de l'action des additives adsorbants dans la croissance cristalline / G. Bliznakov // Adsorption et croissance cristalline. – Paris : Ed. de Centre Nat. de la Recherche Sci. – 1965. – P. 291–300.

152. Cabrera N. The Growth of crystals from solution. / N. Cabrera, D. A. Vermilyea // Growth and reflection of crystals. – N.-Y. – London : John Wiley & Sons – Chapman & Hall. – 1958. – P. 393–408.

153. Davies C. W. The precipitation of silver chloride from aqueous solutions. Part I. / C. W. Davies, A. I. Jones // Discussions of Faraday Soc. – 1949. – No. 5. – P. 103–119.

154. Heath G. R. Calcite: degree of saturation, rate of dissolution, and the compensation depth in the deep oceans. / G. R. Heath, C. Culberson // Geol. Soc. America Bull. – 1970. – Vol. 81. – P. 3157–3160.

155. Hughes C. T. The selection of scale inhibitors for the Forties field : Proc. European Petrol. Conf. / C. T. Hughes, K. P. Whittingham. – London. – 1982. – P. 341–356.

156. Kaischew R. On the Hystory of the Creation of the Molekular-Kinetic Theory of the Crystal Growth. / R. Kaischew // Crystal Growth. – 1981. – V. 31. – P. 643.

157. Kazimierzczak T. F. Crystal growth of calcium carbonate. A controlled composition study. / T. F. Kazimierzczak, M. B. Tomson, G. H. Nancollas, //Phys. Chem. – 1982. – Vol. 86 (1). – P. 103–107.

158. Kochmarskiy V. Z. Magnetic Treatment of Water. Possible mechani-sms and conditions for applications./ Magnetic and Electrical Separation, – 1996. – V. 7. – P. 77–107.

159. Kubota N. Effect of impurities on the growth kinetics of crystals / N. Kubota // Crystal Research and Technology. – 2001. – № 8/10. – P. 749–769.

160. Laboratory screening test to determine the ability of scale inhibitors to prevent the precipitation of calcium sulfate and calcium



carbonate from solution // National Association of Corrosion Engineers Test Method, NACE Standard TM – 03 – 74, 1974. – P. 835–849.

161. Lindner E., Tóth K., Pungor E., Morf W.E., Simon W., Anal. Chem. – 1978. – V. 50. – P. 1627.

162. Mechanism of mineral scale inhibition. / [M.B.Tomson, G.Fu, M. A. Watson, A. T. Kan ]/SPE Oilfield Scale symposium, Aberdeen, 2002. – 120 p.

163. Morse J. W. Dissolution kinetics of calcium carbonate in seawater III. A new method for the study of carbonate reaction kinetics. / J. W. Morse // Am. Jour. Sci. – 1974. – Vol. 274. – P. 97–107.

164. Morse J. W. Dissolution kinetics of calcium carbonate in seawater II. A kinetic origin for the lisocline: / J. W. Morse, R. A. Berner // Am. Jour. Sci. – 1972. – Vol. 272. – P. 840–851.

165. Morse J. W. The solubility of calcite and aragonite in seawater of 35‰ salinity at 25 °C and atmospheric pressure. / J. W. Morse, A. Mucci, F. J. Millero // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1980. – Vol. 34. – P. 85–94.

166. Nancollas G. H. The Crystallization of Calcium Carbonate. II. Calcite Growth Mechanism. / G. H. Nancollas, M. M. Reddy // Colloid Interface Sci. – 1971. – Vol. 37. – P. 824–830.

167. Nyvlt J. Determination of Individual Rate Constants of Reaction and Diffusion Steps from Over-All Crystall Growth Coefficient. / J. Nyvlt, P. Karpinski // Krystal und Technic. – 1977. – Vol. 12. – P. 1233–1241.

168. Operation of cooling towers at high cycles of concentration/ [A. Cognetti, J. Parsons, M. Geraghty, D. Vanderpool] // Corrosion and scale control // CORROSION/ 1996 (Conference Paper 96575), NACE International, Houston, 1996. – P. 96–575.

169. Plummer L. N. An interactive code (NETPATH) for modeling NET geochemical reactions along a flow PATH, Version 2.0. U.S. / L. N. Plummer, E. C. Prestemon, D. L. Parkhurst // Geological Survey Water-Resources Investigations Report 94-4169. – 1994. – P. 130.

170. Plummer L. N. Critical review of the kinetics of calcite dissolution and precipitation. In Jenne E., ed., Chemical Modeling – Speciation, Sorption, Solubility, and Kinetics in Aqueous Systems. / L. N. Plummer, D. L. Parkhurst, M. L. Wigley // Am. Chem. Soc.: Washington, D.C. – 1979. – P. 537–575.

171. Plummer L. N. Data on the crystal growth of calcite from calcium bicarbonate solutions at 34° C and CO<sub>2</sub> partial pressures of 0.101,



0.0156, and 0.00102 atmospheres. U.S. / L. N. Plummer, E. Busenberg // Geological Survey Open-File Report 99-247. – 1999. – P. 13.

172. Plummer L. N. The Kinetics of Calcite Dissolution in  $\text{CO}_2$  - Water Systems at  $5^\circ$  to  $60^\circ\text{C}$  and 0.0 to 1.0 atm  $\text{CO}_2$ . / L. N. Plummer, T. M. L. Vigley, D. L. Parkhurst // American Journal of Science. – 1978. – Vol. 278. – P. 179–216.

173. Plummer L. N. The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in  $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  solutions between 0 and  $90^\circ\text{C}$ , and an evaluation of the aqueous model for the system  $\text{CaCO}_3$ - $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ . / L. N. Plummer, E. Busenberg // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1981. – Vol. 46. – P. 1011–1040.

174. Reddy M. M. Crystal Growth of Calcite from Calcium Bicarbonate Solutions at Constant  $\text{pCO}_2$  and  $25^\circ\text{C}$ : A Test of a Calcite Dissolution Model. / M. M. Reddy, L. N. Plummer, E. Busenberg // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1981. – V. 45. – P. 2181–2189.

175. Reddy M. M. Kinetics of calcium carbonate formation: / M. M. Reddy // Verh. Internat. Verein. Limnol. – 1975. – Vol. 19. – P. 429–438.

176. Troost S. Crystal growth of sodium triphosphate hexahydrate from aqueous solution. / S. Troost // Crystal Growth. – 1972. – № 13/1. – P. 449–453.

177. Vetter O. J. An evaluation of scale inhibitors. / O. J. Vetter // Petrol. Technol. – 1972. – P. 997–1006.



Національний університет  
водного господарства  
та природокористування

Наукове видання

*Гаєвський Валерій Ростиславович  
Кочмарський Володимир Зіновійович*

**ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ  
ОБОРОТНИХ СИСТЕМ ОХОЛОДЖЕННЯ  
МІНІМІЗАЦІЄЮ  
КАЛЬЦІЙ-КАРБОНАТНИХ ВІДКЛАДЕНЬ**



Монографія  
Національний університет  
водного господарства  
та природокористування

*Технічний редактор*

*Г.Ф. Сімчук*

Підписано до друку 27.12.2017 р. Формат 60×84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>.

Ум.-друк. арк. 9,0. Обл.-вид. арк. 9,4.

Тираж 300 прим. Зам. № 5345.

*Видавець і виготовлювач  
Національний університет  
водного господарства та природокористування  
вул. Соборна, 11, м. Рівне, 33028.*

*Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи до державного  
реєстру видавців, виготівників і розповсюджувачів видавничої  
продукції РВ № 31 від 26.04.2005 р.*